

УДК 548.12

В.А. Лиопо¹, Е.В. Овчинников², С.С. Секержицкий³, Ф.А. Ситкевич⁴¹д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

²д-р техн. наук, доц., доц. каф. логистики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

³канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

⁴аспирант каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

e-mail: otf@brsu.brest.by

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ НАНОЧАСТИЦ-МОДИФИКАТОРОВ НА ТЕХНОЛОГИЮ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Изучено влияние электрических зарядов наночастиц-модификаторов на технологию изготовления полимерных композитов. Установлено, что силы электростатического взаимодействия между ними возрастают в процессе перемешивания. Поэтому увеличение его времени приводит к образованию кластеров наночастиц – «комкованию», что существенно ухудшает свойства получаемых материалов.

Введение

Композиционные, или композитные, материалы представляют собой однородную смесь двух веществ. Одна из них представляет собой непрерывную субстанцию, на основе которой строится композит. Другая составляющая композита – это дискретная фракция, состоящая из отдельных частиц, называемых модификатором. Частица модификатора в общем случае представляет собой наполнители различного назначения. Одни из них влияют, например, на твердость, другие на устойчивость к механическим воздействиям, третьи изменяют термические свойства материала основы, четвертые – цвет модифицируемого материала и т.п.

При создании композита учитывают следующее: во-первых, между поверхностью частицы модификатора и основой возникают устойчивые межатомные связи; во-вторых, частицы наполнителя равномерно распределяются по объему вещества основы. Последнее условие достигается путем механического перемешивания исходного полуфабриката в виде вещества основы и внесения в него дисперсного наполнителя. Оказывается, что при увеличении времени перемешивания частицы наполнителя не только распределяются статистически однородно, но и возникают кластерные системы из частиц наполнителя-модификатора, приводящее к эффекту «комкования» наполнителя [1]. Объяснение этого следует искать в наличии электрических зарядов на частицах наполнителя.

Причины возникновения электрических зарядов на частицах наполнителя

Наличие элементарных зарядов на указанных частицах при их получении путем диспергирования крупных объектов обусловлено тремя основными причинами. При дроблении диэлектрических кристаллов плоскости расколов разделяют две поверхности с разными потенциалами. Это приводит к различным значениям вероятностей перехода через возникший потенциальный барьер в противоположных направлениях движения носителей заряда [2]. При создании металлических модификаторов диспергированием поликристаллов возникает контакт плоскостей потенциала между гранями частиц с различными уровнями Ферми. Это приводит к перетеканию электронов от частиц с более высоким уровнем Ферми на частицы с пониженным уровнем. Кроме того, при получении наночастиц очень мала вероятность того, что количество отрицатель-

ных и положительных зарядов было одинаковым. Заряды частиц будут иметь значения $m \cdot e$, где e – заряд электрона, m – целое число. Если общее число электронов в нейтральной частице предположить равным M , то относительное уменьшение заряда при наличии флуктуаций их распределения равно:

$$(\Delta Q)_{i\bar{i}} = \frac{m}{M} e. \quad (1)$$

При $M \gg m$ величина $(\Delta Q)_{i\bar{i}}$ пренебрежимо мала и не влияет на взаимодействие частиц. Однако при малых размерах частиц электрическое взаимодействие между ними может играть заметную роль. Следовательно, надо рассмотреть геометрические параметры композитов с наноразмерными частицами модификатора.

Геометрические параметры распределения частиц модификатора в композитах и их электростатическое взаимодействие

Рассмотрим простейшую модель композита, состоящего из вещества матрицы-основы с введенными в него частицами наполнителя сферической формы (рисунок).

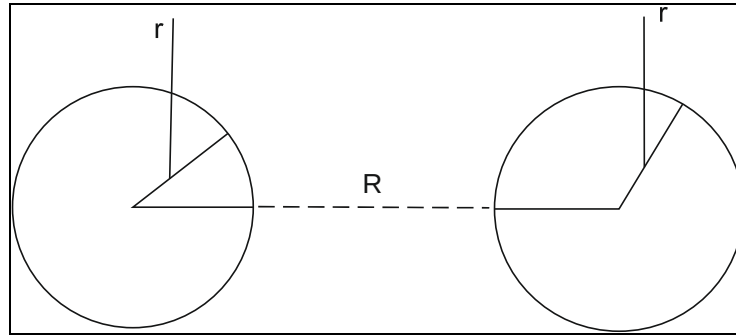


Рисунок. – Схема, поясняющая параметры r и R на примере двух соседних частиц наполнителя-модификатора

Выделим две соседние частицы. R – расстояние между ними, r – радиус частиц, h – толщина модифицированного слоя. Обозначим необходимые параметры: C_V – объемная концентрация наполнителя, ρ_i , $\rho_{i\bar{i}}$ – плотности вещества наполнителя и основы. Соответственно q_1, q_2 – электрические заряды на частицах наполнителя. Считаем эти параметры известными.

Число частиц модификатора в единице объема (N) равно

$$N = \frac{C_V}{V_1} = \frac{3C_V}{4\pi r^3},$$

где V_1 – объем частицы наполнителя.

Объем композита, приходящийся на одну частицу наполнителя (W_1), равен

$$W_1 = \frac{1}{N} = \frac{4\pi r^3}{3C_V}. \quad (2)$$

Расстояние между центрами соседних частиц (R) равно:

$$R = (W_1)^{\frac{1}{3}} = r \left(\frac{4\pi}{3C_V} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Очевидно, что для композиционного материала r, R, h – это усредненные величины, которые характеризуются соответствующими функциями распределения, причем в процессе изготовления композита эти распределения меняются со временем. Предлагаемая модель не позволяет находить строгие характеристики указанных величин, но, на наш взгляд, объясняет возникновение кластеров (комков) из частиц наполнителя.

Каждая из рассмотренных частиц несет заряд (q_1 и q_2). Сила электростатического (кулоновского) взаимодействия F_k частиц с зарядами q_1, q_2 имеет вид:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon R^2}. \quad (4)$$

Так как q кратно элементарному заряду (e), то (4) можно представить в форме:

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{mnC_V^{2/3}}{\epsilon \left(\frac{4}{3}\pi \right)^{2/3} r^2} = \frac{\sqrt{27}e^2}{(4\pi)^{5/3} \epsilon_0} \frac{mnC_V^{2/3}}{r^2} = Q \frac{mnC_V^{2/3}}{r^2}, \quad (5)$$

где m, n – целые числа.

Так как e и ϵ_0 – табличные величины (в системе СИ): $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Ёё}$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ёё}}{\text{м}}$, то численное значение Q равно:

$$Q = \frac{\sqrt{27}e^2}{(4\pi)^{5/3} \epsilon_0} \approx 3,5 \cdot 10^{-27} \text{ Ёё} \cdot \text{м}^2. \quad (6)$$

Следовательно, величина кулоновского взаимодействия между заряженными частицами наполнителя определяется выражением:

$$F_k = 3,5 \cdot 10^{-27} \frac{mnC_V^{2/3}}{r^2}. \quad (7)$$

Для оценки величины силы кулоновского взаимодействия частиц рассмотрим численный пример для достаточно типичного случая [3] и сравним силу F_k (7) с силой тяжести частицы (F_T).

Пусть $C_V = 5\% \rightarrow (0,05)^{2/3} = 0,14$.

Рассмотрим предельно малые заряды на частицах, то есть $m = n = 1$. Размер частицы примем 100 нм , то есть $r = 50 \text{ нм}$, что, кстати, для всех металлов превышает границу между нано- и макросостоянием. Плотность частицы примем равной $\rho = 5 \cdot 10^3 \frac{\text{ёё}}{\text{м}^3}$. В этом случае (7):

$$\frac{F_K}{F_T} = \frac{3,5 \cdot 0,14 \cdot 10^{-27}}{\frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-35}} = 2,1 \cdot 10^7.$$

Очевидно, что такая сила не вызовет ускорение частиц, намного превышающее ускорение земного тяготения, так как эти частицы зажаты в матрице основы. Однако в процессе создания композита, когда частицы находятся в разжиженном полимере, эта сила может сыграть весьма существенную роль. В процессе приготовления расстояние между частицами может быть менее среднего R . Уменьшение расстояния в 2 раза вызовет увеличение кулоновской силы в 4 раза. При перемешивании частиц с разными знаками, если $m \neq n$ в условии (5), то при взаимодействии двух частиц возникает их пара с ненулевым зарядом. В этом случае происходит дальнейшее объединение этого объекта с новой частицей. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока объемная плотность заряда, образованного из частиц наполнителя, станет достаточно малой. Кроме этого в процессе создания композита уменьшается температура системы основы с частицами наполнителя, то есть увеличивается вязкость матрицы.

При установлении связи между массовой (C_M) и объемной (C_V) концентрацией наполнителя используем обозначение $M = m_i + m_{\tilde{N}\tilde{A}}$ – масса композита, в котором m_i – масса наполнителя, $m_{\tilde{N}\tilde{A}}$ – масса связующего, ρ_i , $\rho_{\tilde{N}\tilde{A}}$ – плотности веществ наполнителя и связующего соответственно, $V = V_i + V_{\tilde{N}\tilde{A}}$ – объем композита. Значения $\tilde{N}_M$ и C_V определяются условием:

$$C_M = \frac{m_i}{M} = \frac{m_i}{m_i + m_{\tilde{N}\tilde{A}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\tilde{N}\tilde{A}}}{m_i}}, \quad (8)$$

$$C_V = \frac{V_i}{V} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\tilde{N}\tilde{A}}}{V_i}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\tilde{N}\tilde{A}} \rho_i}{m_i \rho_{\tilde{N}\tilde{A}}}}. \quad (9)$$

Из условия (1) следует

$$\frac{m_{\tilde{N}\tilde{A}}}{m_i} = \frac{1 - C_m}{C_m}. \quad (10)$$

Следовательно, после подстановки (10) в (9) получим

$$C_V = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\tilde{N}\tilde{A}}}{\rho_i} \cdot \frac{1 - \tilde{N}_m}{C_m}}, \quad (11)$$

$$C_m = \frac{1}{1 + \frac{\rho_i}{\rho_{\tilde{N}\tilde{A}}} \cdot \frac{1 - \tilde{N}_V}{C_V}}, \quad (12)$$

$$\frac{C_m}{C_v} = \frac{\frac{m_{\tilde{N}\tilde{A}}}{m_i} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_{\tilde{N}\tilde{A}}} + 1}{\frac{m_{\tilde{N}\tilde{A}}}{m_i} + 1}. \quad (13)$$

При уменьшении температуры увеличивается вязкость материала, что затрудняет равномерное распределение модификатора в объеме композиционного материала.

В формуле (12) учитывается объемная концентрация (C_v). Если задана массовая концентрация (C_m), то переход к C_v осуществляется согласно (11), где индексы «СВ» и «Н» соответствуют модификатору и наполнителю соответственно.

Заклучение

При создании композиционных материалов на основе полимера с наноразмерными частицами наполнителей-модификаторов необходимо добиваться, чтобы эти частицы были распределены равномерно по всему объему композита. Обычно при изготовлении полимерных нанокомпозитов для достижения равномерного распределения разжижают вещество с распределенным в нем модификатором и механическим способом перемешивают.

Объемная концентрация наполнителя невелика и, как правило, не превышает 5%. Но и в этом случае возможно комкование, т.е. на начальных этапах изготовления в определенной степени достигается равномерность распределения частиц наполнителя. Однако в дальнейшем образование кластеров из частиц наполнителя (комков) становится практически неизбежным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лиопо, В. А. Механизмы формирования структуры нанокомпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо [и др.] // Прогрессивные машиностроительные технологии / А. В. Киричек [и др.] ; под ред. А. В. Киричека. – М., 2012. – Т. II. – С. 159–227.
2. Mitin, V. Quantum Mechanics for Nanostructures / V. Mitin, D. Sementsov, N. Vagidov ; edited by V. Mitin. – Cambridge : University Press, 2010. – 431 p.
3. Лиопо, В. А. Композиционные силикатсодержащие полимерные материалы / В. А. Лиопо [и др.] // Прогрессивные машиностроительные технологии. Оборудование и инструменты : коллективная монография / А. В. Киричек [и др.] ; под ред. А. В. Киричека. – М., 2015. – Т. V. – С. 33–144.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 10.03.2017

Liopo V.A., Auchynnikau Y.V., Sekerzhitsky S.S., Sitkevich F.A. Influence of Electric Charges of Nanoparticles-Modifiers on Technology of Production of Polymeric Composites

The influence of electrical charges of nanoparticles-modifiers on the technology of polymer composites preparation is studied in the article. It is established that the forces of electrostatic interaction between them increase during the mixing process. Therefore, increasing its time leads to the formation of clusters of nanoparticles – «clumping», which significantly degrades the properties of the resulting materials.