

УДК 678.01:621.7:627.217

*В.А. Лиопо, Е.В. Овчинников,
С.С. Секержицкий, В.Г. Сорокин, В.А. Струк*

НАНОЧАСТИЦЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Объектом исследования являются формы и модифицирующая активность нанокристаллов. Показано, что точечная симметрия формы нанокристалла, полученного методом «сверху», описывается предельной точечной группой голоэдриии соответствующей сингонии. Рассмотрены нанокристаллы с различной наноразмерностью: наночастицы, наностержни, наносферы. Описано модифицирующее действие нанокристаллов как модификаторов композиционных материалов на полимерной основе.

Введение

Композиционные материалы эффективно используются в самых различных областях деятельности человека. Число таких материалов огромно, но все они имеют общее свойство, обусловленное их строением. Композиционные материалы обязательно включают в себя вещества двух типов. Во-первых, в них имеется вещество, формирующее среду, называемую основой или матрицей. Эта среда непрерывна, и в ней распределены частицы другого или других веществ. Размеры этих частиц, в зависимости от технологических требований к изделиям из композита, могут меняться от нескольких сантиметров до нанометров. Эти частицы называются наполнителями или модификаторами, так как их основное назначение в изменении (модифицировании) свойств основы. Объемная концентрация частиц модификатора изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. В одном и том же композите могут быть частицы модификатора различной крупности и различного назначения. Модификаторы могут увеличивать твердость основы, влиять на износостойкость изготовленных из композита деталей, увеличивать термостойкость, изменять взаимодействие с электромагнитным излучением, изменять оптические, электрические, теплоизоляционные свойства и так далее. Если наполнители и модификаторы имеют размеры в нанодиапазоне, то говорят о наноконпозиционных материалах или наноконпозиитах.

Целью исследований являлся анализ связей симметрии формы нанокристалла и точечной симметрии макроскопического кристалла, диспергированием которого получены наночастицы, а также анализ влияния форм нанонаполнителей на их модифицирующее свойство.

Объект исследований – форма нанокристаллитов, полученных диспергированием крупных кристаллов.

Основные характеристики наночастиц

Следует обратить внимание на то, что не всякий объект с наноразмерами является наночастицей. Наночастица должна обязательно характеризоваться двумя качествами.

Во-первых, наночастица, как и любая другая частица, имеет поверхность и может быть выделена из смеси с другими веществами механическими методами.

Во-вторых, наночастица представляет собой такое состояние вещества, когда параметры физических свойств начинают зависеть от размера этой частицы. Макросостояние веществ описывается табулируемыми значениями параметров их физических свойств, которые не зависят от размера частиц вещества. Конечно, значения этих параметров могут зависеть от температуры (T), давления (P), других факторов (F) [1]. То есть $S = S(T, P, F)$ и только при размерах $r > L_0$ проявляется зависимость $S = S(r)$.

Величина L_0 является размерной границей между нано- и макросостоянием и определяется по формуле:

$$L_0 = \frac{\sqrt{1,5h}}{\sqrt{km}} \Theta_D^{-1/2}, \quad (1)$$

где h, k – постоянные Планка и Больцмана соответственно, m – масса электрона, Θ_D – дебаевская температура. После подстановки значений h, k, m получим:

$$L_0 = 230 \Theta_D^{-1/2} [\text{нм}]. \quad (2)$$

Формула (1) согласуется с многочисленными результатами, полученными разными авторами [2]. Если размер частицы $r > L_0$, то они относятся к макроскопическому объекту. При $r < L_0$ – это наночастица. Величина L_0 , как и Θ_D не является строго определенной. Следовательно нано- или макросостояние проявляются тем ярче, чем сильнее указанные выше неравенства. Зависимость параметра физического свойства от размера описывается формулой:

$$S(r) = \frac{S_v}{\left| \exp \left[\alpha \frac{1-x}{x} \right]^{3/2} \right|}, \quad (3)$$

где S_v – численное значение параметра макроскопического свойства (табличная величина), $x = \frac{r}{L_0}$, α – параметр, зависящий от изучаемого свойства.

Форма наночастиц, получаемых при диспергировании кристаллических веществ

Существует два технологических подхода получения наночастиц. Один из них, называемый методом «сверху», это диспергирование природных полуфабрикатов. Другой метод основан на выращивании наночастиц из газовой или жидкой (расплав, раствор) среды и называется методом «снизу». Так как основными объектами наших исследований являлись наноконпозиты на полимерной основе, модификаторами которых служили наночастицы, полученные диспергированием кристаллов, то основное внимание уделено именно методу «сверху».

Форма наночастиц, получаемых при диспергировании кристаллов различных сингоний

Одно из определений кристалла формулируется следующим образом: «Кристалл – это твердое вещество с естественными плоскими гранями». Это определение относится к монокристаллам и из него следует, что их форма описывается полиэдром с точечной симметрией кристалла. Каждой точечной группе соответствует полиэдр с гранями, которые связаны этой точечной группой. Такой полиэдр называется правильной формой. Если индексы (hkl) произвольны, то есть не равны друг другу, и нет нулевых индексов, то число граней правильной формы, называемой общей, равно по-

рядку точечной группы кристалла. В противном случае говорят о частных правильных формах, число граней которых меньше числа граней общей правильной формы кристалла в целое число раз. Полиэдр с наивысшей симметрией, то есть с числом граней равных порядку группы, называется голоэдрией. Если число граней в два раза меньше числа граней голоэдрией, то это гемиедрией. Если в четыре раза – тетартоэдрией. В таблице 1 приведено описание формы кристаллов для точечных групп различных сингоний. Указанные символы групп и их порядок (в скобках).

Таблица 1 – Симметрия правильных форм кристалла и число граней (в скобках): ГОЛ-голоэдрией, ГЕМ-гемиедрией, ТЕТ-тетартоэдрией.

Сингония	Точечная группа (порядок)		
	ГОЛ	ГЭМ	ТЕТ
Кубическая	m3m (48)	m3, 432, 3m (24)	23 (12)
Гексагональная	6/mmm (24)	6/m, 622, 6mm,m2 (12)	6, (6)
Тетрагональная	4/mmm (16)	4/m,422,4mm,2m (8)	4, (4)
Тригональная	m (12)	3m,32, $\bar{3}$,6 (6)	3 (3)
Ромбическая	mmm (8)	222, mm2 (4)	
Моноклиная	2/m (4)	2,m 2	
Триклиная	1 (2)	1 (1)	

Если монокристалл имеет большие размеры, то на его поверхности могут выступать грани кристаллографических различных форм, то есть с разным (hkl) . Надо учитывать и влияние различных внешних факторов, например, механические воздействия. При уменьшении размеров начинают все большую роль играть особенности его асимметрии. Гранями кристалла являются поверхности с наибольшей ретикулярной плотностью. Габитус приобретает общую или частную правильные формы. При переходе в наномасштабный диапазон увеличивается влияние поверхностных сил. Грани искривляются, ребра сглаживаются. Точечная группа переходит в предельную. Этот переход надо рассматривать для голоэдрией, которая должна быть подгруппой точечной группы формы наночастицы. При таком переходе оси вращения с порядком $n > 2$ переходят в оси ∞ . В таблице 2 приведены точечные группы голоэдрией различных сингоний и соответствующие им предельные группы. Указаны также образные фигуры этих предельных групп.

В таблице 2 к средним сингониям отнесены гекса-, тетра- и тригональная, имеющие одинаковую предельную точечную группу. По этой же причине объединены ромбическая, моноклиная и триклиная сингонии в группу низших сингоний. Легко убедиться, что предельной группой наивысшей симметрией обладает сфера. Остальные две предельные группы являются ее подгруппой.

В таблице 2 указаны идеализированные формы наночастиц. Сфера является частным случаем эллипсоида вращения, который является частным случаем трехосного эллипсоида. Кроме того, если в кристалле средних или низших сингоний связи между

атомами обладают ярко выраженной анизодесмичностью, то образные фигуры могут изменять свой вид. Если силы межатомного взаимодействия вдоль направлений, лежащих на грани (001) ячейки кристалла много больше, чем по направлению [001], например, в первом случае – это валентная связь, а во втором – Ван-дер-Ваальсова, то этот кристалл обладает совершенной или даже весьма совершенной спайностью и его наночастицы имеют форму нанопластинок (наночешуек). Если межатомное взаимодействие для направлений $[uv\omega]$ меньше, чем для [001], то эллипсоиды трансформируются в наностержни (нанопроволку или в вискеры). У кубических кристаллов межатомные связи изодесмичные, то есть форма их наночастиц – сфера. Однако, если используются соответствующие методики, то можно получить, например, для золота наночастицы в виде наностержней.

Таблица 2 – Предельные точечные группы и образные фигуры кристаллов различных сингоний

Сингонии		Предельная группа	Образная фигура
Кубические	$m\bar{3}m$	$\infty:\infty/m$	Сфера
Средние	$6/mmm, 4/mmm, \bar{3}m$	∞/m	эллипсоид вращения
Низшие	$mmm, 2/m, \bar{1}$	mmm	3-х осный эллипсоид

На рисунке 1 приведены возможные формы наночастиц.

Указаны сингонии, для которых эти формы являются естественными, так как соответствуют предельным группам. В скобках указаны сингонии, для которых получение наночастицы с соответствующей формой потребует использования специальных методик.

Наночастицы сферической формы имеют диаметр $d < L_0$ для всех направлений. Наностержень имеет длину $l > L_0$, но линейные размеры его сечения должны удовлетворять неравенству $d < L_0$. Нанопластина имеет толщину $h < L_0$. Следовательно, нанопластины – это частицы с одной наноразмерностью, наностержни – с двумя, наносферы относятся к наночастицам с тройной наноразмерностью.

Модифицирующее действие наночастиц различной формы

Как уже указано ранее, в качестве объектов исследования были взяты композиционные материалы на основе полимеров. Эти композиты были рассмотрены по двум причинам. Во-первых, в научной литературе имеется большое количество работ, посвященных их исследованиям. Во-вторых, эти вещества являются объектом, для которых накоплен определенный опыт промышленного применения [3].

Модифицирующее действие наночастиц наполнителей полимерных композитов обусловлено наличием на поверхности этих частиц так называемых активных центров, которые способствуют закреплению на них молекул других веществ.

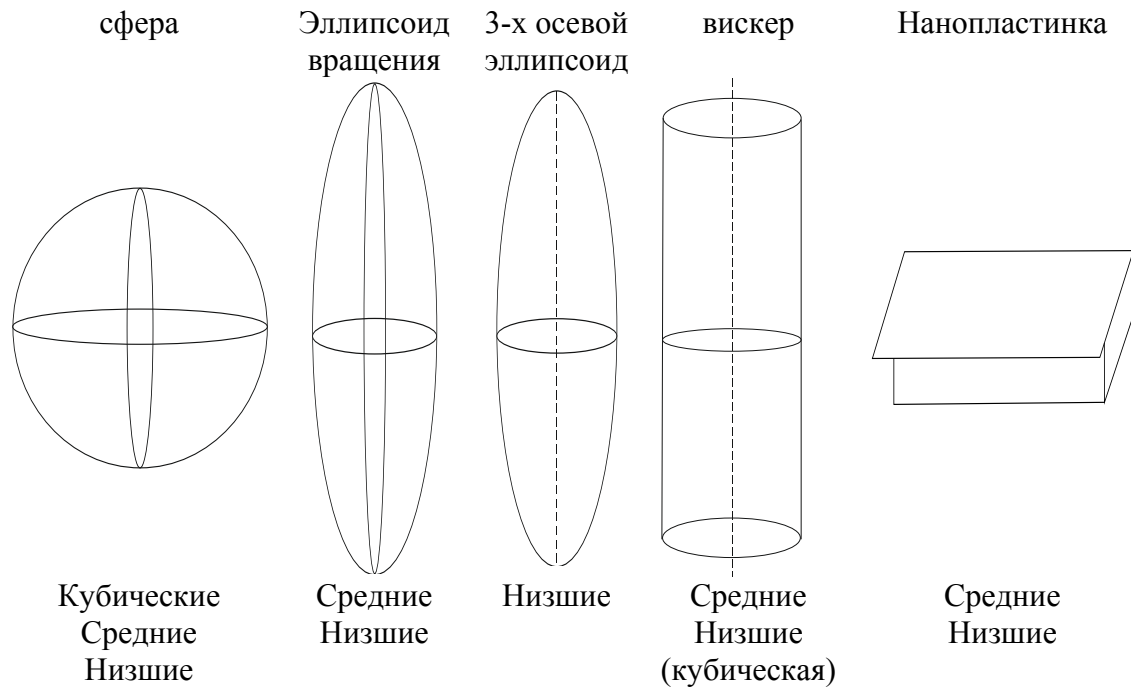


Рисунок 1 – Формы наночастиц для различных сингоний

На рисунке 2 приведена схема модификации полимера, обусловленная изменением межмолекулярной структуры поверхностного слоя полимера. Если эта молекула полярная, то в приповерхностном слое угол между нормалью к поверхности и осью диполя (α) распределяется с дисперсией σ_1 . Для k -того слоя $\sigma_k = \sigma_1 \sqrt{k}$ [4]. Если при $k = n$ $\sigma_n = \pi$, то действие поверхности на ориентацию молекул полимера отсутствует. То есть толщина полимерного слоя $h = h_1 \cdot n$ и определяет толщину модифицированного слоя. Величина h_1 равна толщине одного молекулярного слоя (рисунок 2). Очевидно, что оценка h носит условный характер, но она показывает, что каждая частица модификатора влияет на конечный объем вещества.

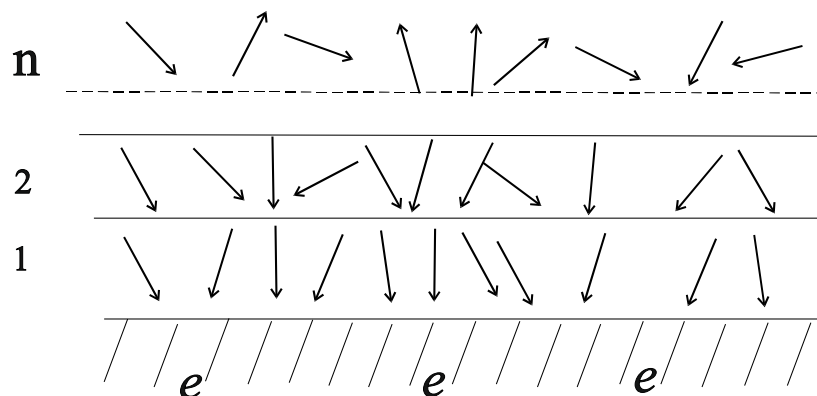


Рисунок 2 – Схема модифицирующего действия активного поверхностного центра на полимерную основу

Если закрепление молекулы полимера с поверхностью обусловлено молекулярными связями «поверхность-полимер», то и в этом случае величина h будет конечной,

то есть не заполняют весь объем композита. Если V – объем композита, а V_{mod} – суммарный модифицированный объем, то

$$k = \frac{V_{\text{mod}}}{V} \quad (4)$$

и величина k определяет коэффициент модификации. С увеличением концентрации модификатора (C_m) растет k и технологические свойства, например, износостойкость, теплостойкость, адгезионные характеристики, улучшенные, но лишь до определенных пределов, а затем могут резко ухудшаться [5]. Это обусловлено перекрытием модифицированных областей, и в зоне их контакта происходит ослабление молекулярных связей между модифицированными объемами.

Появление электрических зарядов на частицах обусловлено следующими причинами.

Во-первых, при диспергировании невозможно, чтобы число электронов и число протонов было абсолютно одинаковым вследствие стохастичности самого процесса образования частиц. Для крупных частиц это различие не приводит к каким-либо значительным эффектам.

Во-вторых, на поверхности металлических поликристаллов имеются зарядовые участки, обусловленные контактированием кристаллитов с разными уровнями Ферми [6]. Локальные различия в концентрациях электронов приводят к возникновению зарядов в металлических нанокристаллах.

В-третьих, при диспергировании диэлектриков на начальных этапах образования ювенильных поверхностей возникает потенциальный барьер. Если ювенильные поверхности ограничивают участок вещества с разной дефектностью, то прозрачность этого барьера является неодинаковой для зарядов по обе стороны от области раскола, и их число на одной из поверхностей увеличивается, а на другой уменьшается. Возникшие зарядовые мозаики на этих ювенильных плоскостях антисимметричны [7].

Для сравнения модифицирующего действия сферических наночастиц, наностержней и нанопластин рассмотрим следующую модель.

Пусть все эти частицы получены диспергированием веществ с одинаковым объемом V . Толщины модифицированных слоев на поверхностях трех-, двух- и однонаправленных частиц одинаковы и равны h . Примем диаметр сечения наностержня равным d , и толщина нанопластины также равна d . Объем одной сферической частицы

равен $V_1 = \frac{\pi d^3}{6}$, а площадь поверхности $S_1 = \pi d^2$. Число частиц $N = \frac{V}{V_1} = \frac{6V}{\pi d^3}$. Следова-

тельно, полная поверхность всех наносфер равна:

$$S_{\text{н.с.}} = \frac{6V}{d}. \quad (5)$$

Общий объем всех наностержней (l) определяется из условия $\frac{\pi d^2 l}{4} = V$. Следовательно, полная поверхность всех наностержней (пренебрегая площадью торцов) равна

$$S_{\text{н.с.}} = \pi d l = \pi d \frac{4V}{\pi d^2} = \frac{4V}{d}. \quad (6)$$

Площадью торцов пренебрегаем.

Полная поверхность чешуек S_q определяется условием:

$$S_q = \frac{2V}{d}. \tag{7}$$

Площадью граней пластинки (чешуйки) пренебрегаем.

Так как в модифицирующий кластер наряду с модифицированным поверхностным слоем входит и частица, окруженная поверхностным слоем, то на основе формул (5–7) легко рассчитать общий модифицированный объем и коэффициент модификации для композитов с частицами наполнителя указанных форм.

При этом делается два предположения: концентрация частиц наполнителя достаточно мала, то есть между модифицированными областями находится вещество основы.

Параметры нанокомпозитов с одинаковыми объемами (W), с одинаковыми суммарными объемами частиц модификатора (V) и одинаковыми толщинами модифицированных слоев (h). В таблице 3 приведены геометрические параметры наночастиц с различной наноразмерностью и их модифицирующие параметры.

Таблица 3 – Характеристики наночастиц различной наноразмерности: нсф – наносферы, нст – наностержни, нп – нанопластинки

Параметр	Наночастицы		
	нсф	нст	нп
наноразмерность	3	2	1
суммарный объем частиц	V	V	V
величина наноразмерного параметра	d	d	d
суммарная поверхность наночастиц	$\frac{6V}{d}$	$\frac{4V}{d}$	$\frac{2V}{d}$
толщина модифицированного слоя	H	h	H
суммарный модифицированный объем	$V\left(1 + \frac{2h}{d}\right)^3$	$V\left(1 + \frac{2h}{d}\right)^2$	$V\left(1 + \frac{2h}{d}\right)$
объем композита	W	W	W
коэффициент модификации	$\frac{V}{W}\left(1 + \frac{2h}{d}\right)^3$	$\frac{V}{W}\left(1 + \frac{2h}{d}\right)^2$	$\frac{V}{W}\left(1 + \frac{2h}{d}\right)$

Как следует из приведенной таблицы, при равенстве параметров (W, V, d, h), коэффициенты модификации μ пластинчатых, стержневых, сферических наночастиц относятся как

$$\mu_{нп} : \mu_{нст} : \mu_{нсф} = m : m^2 : m^3. \tag{8}$$

Описанная модель расчета коэффициента модификации достаточно формальна, но она объясняет, на какие параметры следует обращать внимание для достижения

максимального значения μ , но при одинаковой плотности зарядов толщина модифицированного слоя будет различаться. Действительно, электрическое поле указанных нанообъектов имеет регулярную симметрию: для сферических наночастиц симметрию $(\infty\infty)$, для наностержней симметрия описывается группой (∞m) , для нанопластин группа симметрии \underline{m} (черно-белая плоскость отражения или антиплоскость).

Заключение

При диспергировании макроскопических кристаллических полуфабрикатов частицы могут иметь различную форму и, следовательно, различные размеры. Если имеется хотя бы один геометрический параметр со значением меньше, чем граница между нано- и макросостоянием, то этот объект является наночастицей. Наносферы – это объекты с трехмерной наноразмерностью. Наностержни относятся к двумерным нанообъектам. Нанопластинки – это объект с одномерной наноразмерностью.

Проанализированы возможные формы наночастиц в зависимости от голоэдрической группы сингоний исходного кристалла. Показано, что точечная группа симметрии наночастицы является предельной точечной группой точечной группы кристалла. При получении наночастиц методом «снизу» возможны нарушения указанного правила, которое применимо для метода «сверху».

При рассмотрении процесса создания композита на полимерной основе предложена модель, позволяющая определить коэффициент модификации (μ) полимерной матрицы, значение которого рассчитывается по формуле:

$$\mu = \frac{V^{(r)}}{W} \left(1 + \frac{h^{(k)}}{d^{(k)}} \right)^k, \quad (9)$$

где V – суммарный объем частиц модификатора, W – объем композита, $h^{(k)}$ – толщина модифицированного слоя на поверхности частицы модификатора, $d^{(k)}$ – величина наноразмерного параметра, (k) – индекс наноразмерности ($k = 1, 2, 3$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лиопо, В.А. Фононный спектр и размерная граница между нано- и макрофазой / В.А. Лиопо // Вестник ГрГУ. Сер. 2. – 2009. № 1. – С. 93–101.
2. Лиопо, В.А. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / В.А. Лиопо, под ред. В.А. Струка, – Гродно : ГГАУ, 2010. – 335 с.
3. Нанокомпозиционные и наноструктурные машиностроительные материалы и технологии их получения : коллективная монография / Под ред. А.В. Киричека. – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – 224 с.
4. Лиопо, В.А. Температура Дебая в нанофизике и ее определение рентгенографическим методом / В.А. Лиопо // Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2013 : сборник докладов Междунар. науч. конф., Минск, 15 окт. 2013г. – Минск. : Из-во «Ковчег», 2013. – С. 42–44.
5. Прогрессивные машиностроительные технологии : коллективная монография. / Под ред. А.В. Киричека. – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – Том II. – 224 с.
6. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела (в двух томах) / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 486 с.

7. Мецик, М.С. Оптические свойства кристаллов слюды : монография / М.С. Мецик. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1994. – 212 с.

***V.A. Liopo, Y.V. Auchynnikau, S.S. Sekerzhitsky, V.G. Sarokin, V.A. Struk* Nanoparticles as a Modifier Composite Materials**

The research object is the shape and modify the activity of nanocrystals. Bye shown that the point symmetry of the nanocrystal shape, obtained by the "top", describes the pre-limiting point group symmetry holohedry appropriate. Considered nanocrystals with time-personal of nanoscale: nanoparticles, nanorods, nanospheres. Modifying effect nanocrystals described as modifiers of composite materials based on polymers.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 15.09.2014