

С. Н. Степин, В. Е. Катнов, М. С. Петровнина,  
Т. Р. Вахитов

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Ключевые слова:* нанотехнологии, наночастицы, дисперсные системы, нанокompозиты, получение, свойства.

*Рассмотрены современные методы получения наночастиц материалов и их использование с целью оптимизации эксплуатационных свойств композитов.*

*Keywords:* nanotechnology, nanoparticle dispersions, nanocomposites, preparation, properties.

*In this paper reviewed the current methods of producing nanoparticles of materials and their use in order to optimize the performance properties of composites.*

XXI-й век открывает эру нанотехнологий. Большинство экспертов в области научно-технической политики, стратегического планирования и инвестирования уверены, что в ближайшее десятилетие ожидается нанореволюция во всех областях науки, производства, обороны, социальной сферы. Широкомасштабное и системное вторжение наноструктурированных материалов, изделий и способов их получения придет буквально во все сферы жизни [1]. Именно поэтому наноматериалы и нанотехнологии относятся к приоритетным направлениям развития современного материаловедения [2, с.3].

Особенности наноразмерных объектов связаны с тем, что уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже некоторого порога приводит к значительному изменению их свойств. Пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, — размерный эффект — для большинства известных к настоящему времени материалов варьируется от 1 до 100 нм [3].

Историческое становление и развитие самостоятельных фундаментальных направлений нанонауки и перспективы их применения в различных областях нанотехнологии рассмотрены в работах [4, 5]. Некоторые результаты, достигнутые за последние годы в указанных выше направлениях, отражены в обзорах и монографиях [6, 7]. Проблемам нанохимии посвящен специальный выпуск «Вестника Московского университета» [8].

Свойства, в том числе поверхностные характеристики наночастиц, ответственные за их взаимодействие с окружающей средой, определяющим образом зависят от способа получения. С другой стороны известно, что именно межфазные взаимодействия в нанокompозитах самым существенным образом влияют на их свойства [3].

Нанотехнологии, направленные на получение наноструктурированных материалов, условно можно разделить на две группы: «снизу вверх» и «сверху вниз». Такая классификация проводится с учетом ключевой стадии (или процесса) нанотехнологии, на которой образуется наноструктура. В первой группе используют методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул, т.е. происходит укрупнение исходных частиц до нанометровых размеров; во второй — методы, в которых нанометровые размеры частиц достигаются с помо-

щью размельчения крупных частиц, порошков или зерен. Методы первой группы нанотехнологий в основном базируются на химическом подходе, а второй — на физическом. Часто, используя эти две принципиально разные группы технологий, получают наноматериалы одного и того же химического состава, но с разными свойствами [3].

Один из наиболее простых способов получения наночастиц заключается в конденсации пара вещества в разреженной инертной атмосфере. Этим методом можно получать наночастицы как простых, так и сложных веществ [9]. Если необходимы наночастицы соединений металлов, например оксидов, нитридов, карбидов и т.д., то в атмосферу необходимо добавить соответствующий реакционный газ — кислород, азот, диоксид углерода, метан и т.д. Для получения пара вещества проще всего использовать процесс испарения. Атомы вещества, перешедшие в пар, из-за столкновений с атомами инертного газа быстро теряют кинетическую энергию и образуют наночастицы. В случае соединений металла происходит также взаимодействие металла с реакционным газом. Чтобы сформировались частицы нужного размера, необходимо подбирать давление инертного газа.

Форма наночастиц, получаемых методом газофазного синтеза, зависит от их размера: наночастицы размером < 20 нм имеют сферическую форму, что обусловлено изменением относительного вклада поверхностной энергии в общую энергию наночастицы при уменьшении ее размера. Более крупные частицы обладают огранкой. Еще один интересный факт, обусловленный малым размером изолированных нанокристаллов и связанный с энергией, — отсутствие в них дислокаций, которые энергетически менее выгодны, чем дисклинации [10].

Плазмохимический синтез — наиболее распространенный метод получения высокодисперсных порошков боридов, карбидов, нитридов и оксидов. В этом методе используют низкотемпературную (4000-10000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы таких порошков чаще всего представляют

собой монокристаллы размерами от 10 до 100-200 нм и более. При высокой температуре плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние [11, 12]. Наличие ионов приводит к большим скоростям взаимодействия и короткому ( $10^{-3}$ - $10^{-6}$ с) времени реакций. Наночастицы, синтезированные плазмохимическим методом, имеют большую избыточную энергию, поэтому их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме [3].

Метод химического осаждения из коллоидных растворов широко применяют для синтеза высокодисперсных порошков. Для получения наночастиц из коллоидных растворов химическую реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени, после чего систему переводят из жидкого (коллоидного) в твердое (дисперсное) состояние. Осаждение из водных коллоидных растворов применяют для получения различных халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Этим методом осуществляют легирование неорганических соединений различными элементами, а также органомодифицирование частиц неорганической природы [13-15].

При получении нанокристаллических порошков металлов и их соединений с помощью пиролиза (термического разложения) исходными веществами обычно служат сложные элемент- и металлоорганические соединения, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды, имиды, азиды металлов. Эти вещества содержат все или почти все химические элементы, которые должны присутствовать в получаемом продукте. При нагреве до определенной температуры исходные вещества разлагаются с образованием синтезируемого продукта и выделением газообразных соединений [3].

Механосинтез — одна из наиболее производительных «сухих» химических технологий, не требующих (или минимизирующих) использования растворителей для проведения химических реакций. При механическом воздействии на твердые смеси происходят измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей на атомарном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия [16, 17]. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью; их наиболее важные этапы следующие: начальная деформация кристаллической структуры реагентов, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния [18].

Существует еще один вид механического воздействия, при котором одновременно создаются условия, как для размельчения исходных веществ, так и для синтеза конечного продукта, — воздействие ударной волны. Детонацию взрывчатых веществ — энергию взрыва — широко используют для осуществления фазовых переходов и синтеза новых

соединений. Детонационный синтез нанопорошков протекает в динамических условиях, при которых важную роль играют кинетические процессы. Детонационный синтез алмаза путем ударно-волнового воздействия на ромбоэдрический графит (развивалось давление до 30 ГПа) описан в работах [19].

Нанопорошки можно получать методом электровзрыва проводника при прохождении по нему мощного импульса тока плотностью  $10^4$ - $10^6$  А·мм<sup>-2</sup> и длительностью  $10^{-5}$ - $10^{-7}$ с. Для этой цели используют проволоку диаметром 0,1-1,0 мм. Электровзрыв проводника сопровождается резким изменением агрегатного состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии, а также генерацией ударных волн, при этом создаются условия для быстрого (со скоростью более  $1 \cdot 10^7$  К·с<sup>-1</sup>) нагрева металлов до высоких температур ( $T > 10^4$  К). На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью ( $1$ - $3$  м·с<sup>-1</sup>). На стадии взрыва металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества происходит со скоростью до  $5 \cdot 10^3$  м·с<sup>-1</sup> и перегретый металл взрывообразно диспергируется [20].

В последнее время благодаря уникальным свойствам все более широкое применение находят металлические наночастицы. Следствием этого явилось активное развитие методов их получения, основанные на воздействиях различной природы: физических, химических, биохимических и т.д. [21].

Описаны многочисленные методики получения металлических наночастиц в конденсированных средах, в основе которых лежат физические методы, такие как испарение металла, лазерная абляция, фотолиз, радиолит и др. Отнесение методик к физическим в ряде случаев носит условный характер из-за того, что в результате физического воздействия на систему в ней возможно протекание химических процессов, приводящих к формированию наночастиц. Так, при фотолизе, ультразвуковой обработке или радиолите могут формироваться сольватированные электроны или свободные радикалы, являющиеся инициаторами последующих превращений.

Сольватированный электрон, образующийся в результате фотохимической реакции, — весьма активная частица, способная индуцировать атомарный металл, который является источником наночастиц. При наличии в реакционной среде органических соединений возможен вторичный процесс формирования органических радикалов, являющихся восстановителями ионов металла [22].

При обработке системы излучением высокой энергии (как правило,  $\gamma$ -частицами) возможно инициирование процессов восстановления, приводящих к формированию устойчивых металлических коллоидов [23, 24].

Свободно-радикальные реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц, могут быть реализованы с использованием низкочастотного ультразвукового поля высокой интенсивности. При схлопывании кавитационного пу-

зырька возможен гомолитический разрыв химических связей в конденсированной среде [25].

Используя физические методы, можно иницировать в конденсированных средах химические реакции, приводящие к формированию металлических наночастиц. Однако природа основного процесса является химической, в основе которой лежит реакция восстановления металла с помощью окислителя.

В качестве восстановителей при синтезе наночастиц используют как неорганические, так и органические соединения. Среди неорганических восстановителей чаще всего применяют боргидрид натрия. Данную реакцию можно проводить в водной [26, 27], органической [28], гомогенной [29] и гетерогенной [30], водно-органической средах. Среди органических восстановителей наиболее часто используют цитрат натрия [31], гидразин [32], альдегиды и сахара [33].

Для повышения устойчивости наноразмерного состояния в реакционную среду вводят дополнительный компонент — стабилизатор. Его роль сводится к взаимодействию с поверхностными атомами, приводящему к снижению избыточной поверхностной энергии. В качестве стабилизаторов используют различные вещества, но чаще всего — серосодержащие органические соединения (тиолы, дисульфиды, серосодержащие гетероциклические соединения) [34], ПАВ [35], органические соединения с полярной функциональной группой [36]. Довольно часто восстановитель или продукт его окисления выполняет роль стабилизирующего агента.

Нанокompозиты — это объекты, где наночастицы упакованы вместе в макроскопический образец, в котором межчастичные и межфазные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц. Для каждого вида взаимодействий важно знать, как изменяются свойства материала в связи с его размерами. Следует отметить, что все успехи в развитии нанохимии пока не позволяют ответить в общем виде на вопрос о связи размера частиц материала с его свойствами [37, с.16].

Авторами [38] описаны характеристики наночастиц и влияние размеров наночастиц на механические свойства композитных наноматериалов (прочность, удлинение, модуль Юнга). Кратко рассмотрены методики и приборы, применяемые при характеристике полимерных композитных материалов. Обсуждены механизмы модификации и оценка свойств модифицированных наночастицами полимерных материалов

В [39] показано, что наполнение наночастицами металла приводит к повышению износостойкости полимеров и повышению допустимой нагрузки. Предложен механизм действия наноапполнителя.

Установлено, что свойства отверждаемых под действием УФ-лучей покрытий на основе полиакрилатов улучшают введением в полимерную матрицу органofункционализированных наночастиц диоксида кремния. Показана зависимость термоста-

бильности и изолирующих свойств, получаемых покрытий от уровня наполнения [40].

Авторами [41] рассмотрено влияние силикатных наночастиц на физико-механические и барьерные свойства пленок и покрытий из эпоксидных композиций.

Способность наночастиц структурировать полимерные покрытия рассмотрена в [42].

Авторами [43] исследованы динамические механические свойства полиуретановых пленок, содержащих немодифицированные и поверхностно модифицированные наночастицы диоксида кремния. Показано, что степень дезагрегации наполнителя в полимерной матрице зависит от количества привитых на их поверхность аminosиланов. Присутствие аминогрупп на поверхности наночастиц обуславливает увеличение температуры стеклования и улучшение механических свойств композитов.

В [44] изучено влияние количества нано-SiO<sub>2</sub> на физико-механические свойства, термостойкость и трибологические характеристики газопламенных полиамидных покрытий. Показано отсутствие окислительной деструкции полиамида в процессе нанесения при оптимальном содержании нано-SiO<sub>2</sub> 1,5%.

Изучено влияние нано-ZnO на физико-механические и бактерицидные свойства полиуретановых покрытий. Показано, что добавление до 2,0% нано-ZnO способствует повышению модуля Юнга, предела прочности при разрыве, абразивостойкости, а также биоактивности [45].

Установлено, что введение гидросиликатных наночастиц в полимерную матрицу приводит к заметному повышению модуля упругости материала. Наиболее существенный рост модуля обеспечивают гидросиликатные нанотрубки, имеющие структуру хризотила, покрытые ароматическим модификатором [46].

Показана корреляция механических свойств ПВХ-композитов, армированных CaCO<sub>3</sub>-наночастицами с ПММА-покрытием и межфазной адгезии между CaCO<sub>3</sub>-наночастицами полимерной матрицей [47].

Размер и распределение наночастиц Ag, генерированных в аморфной пленке полиимидоэфира термическим восстановлением и иницированным растворителем в матрице, зависят от их концентрации, изменяют термомеханические свойства полиимидоэфира без изменения его структуры. По сравнению с покрытиями из ненаполненного полиимидоэфира покрытия из нанокompозитов полиимидоэфир/наночастицы серебра имеют пониженные барьерные свойства [48].

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием государственного контракта №.14.513.11.0068.*

## Литература

1. Ю.И. Головин, Наноматериалы и нанотехнологии. Справ. Инж. ж.. 2006, Прил. N 1, с. 1-24.

2. Б.М. Балоян, А.Г.Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кро- тов, Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие. Москва 2007. 124 с.
3. А.А. Ремпель, Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. Успехи химии (5), 474-500 (2007).
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Бод ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
5. Р.А. Андриевский, Рос. хим. журн., **46**, № 5. 50-56 (2002).
6. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд, Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
7. В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько, Успехи химии. **70**. 167-171 (2001).
8. Сергеев Г.Б., Успехи химии, **70**, 915-933 (2001).
9. O. Friedrichs, L. Kolodziejczyk, J. C. Sanchez-Lopez, C. Lopez-Cartes, J. Alloys and Compounds, 434-435, 721-724 (2007).
10. В.И. Владимиров, А.Е. Романов, Дисклинация в кристаллах. Наука, Ленинград, 1986.
11. В.Е. Катнов, Е.В. Петрова, С.Н. Степин, А.Ф. Дресвянников, И.Г. Гафаров, Казань: Вестник Казанского технологического университета, вып. 14, 220– 223 (2011).
12. J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski, H. Lange, Carbon, **46**, N 13, 1693-1701 (2008).
13. K. Mishra Sheo, K. Srivastava Rajneesh, S. G. Prakash, S. Yadav Raghvendra, A.C. Panday, J. Alloys and Compounds, **512**, 118-124 (2012).
14. S. Jadhav Santosh, E. Shirsath Sagar, B. G. Toksha, S.M. Patange, D.R. Shengule, K.M. Jadhav, Physica, B, **405**, №12, 2610-2614 (2010).
15. M. Jafarzadeh, I.A. Rahman, C.S. Sipaut, Ceram. Int., **36**, №1, 333-338 (2010).
16. Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk, Phuwalod Bangrak, Ceram. Int., **37**, №1, 333-340 (2011).
17. Б.М. Горелов, Е.В. Котенок, С.Н. Махно, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов, Ж. техн. физ., **81**, №1, 87-94 (2011).
18. В.Ю.Давыдкин, Л.И.Трусов, П.Ю.Бутягин, В.В.Москвин, И.В.Колбанев, В.И.Новиков, С.С.Плоткин, в кн. Механохимический синтез в неорганической химии. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 183.
19. Г.А. Чиганова, Международный форум по нанотехнологиям "Rusnanotech - 2008", Москва, 2008: Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. **Т.1**. М.: РОСНАНО., 708-709 (2008).
20. А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, в кн. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. (Труды второй межрегиональной конференции). КГТУ, Красноярск, 1999. С. 31.
21. А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин, Успехи химии, **80**. вып. 7, 636-662 (2011).
22. S.Yang, Y.Wang, Q.Wang, R.Zhang, B.Ding. Colloids Surf. A, **301**, 174 (2007).
23. A.Torreggiani, Z.Jurasekova, M.D'Angelantonio, M.Tamba, J.V.Garcia Ramos, S.Sanchez-Cortes. Colloids Surf., A, **339**, 60 (2009).
24. K.Roy, S.Lahiri. Anal. Chem, **80**, 7504 (2008).
25. H.Xu, K.S.Suslick. ACS Nano, **4**, 3209 (2010).
26. N.Drogat, R.Granet, V.Sol, P.Krausz. Nanoscale Res. Lett., **5**, 566 (2010).
27. T.Maneerung, S.Tokura, R.Rujiravanit. Carbohydr. Polym., **72**, 43 (2008).
28. I.A.Wani, S.Khatoun, A.Ganguly, J.Ahmed, A.K.Ganguli, T.Ahmad. Mater. Res. Bull., **45**, 1033 (2010).
29. P.M.M.da Silva, C.V.Franco, M.C.Baldin, L.Rodrigues, T.Barichello, G.D.Savi, L.F.Bellato, M.A.Fiori, L.da Silva. Mater. Sci. Eng. C, **29**, 647 (2009).
30. Y.Xie, R.Ye, H.Liu. Colloids Surf., A, **279**, 175 (2006).
31. D.V.Radziuk, W.Zhang, D.Schukin, H.Mohwald. Small, **6**, 545 (2010).
32. Wang, Y.Chen. Mater. Lett., **62**, 4366 (2008).
33. S.L.-C.Hsu, R.-T.Wu. Mater. Lett, **61**, 3719 (2007).
34. Z.Wu, J.Suhan, R.Jin. J. Mater. Chem, **19**, 622 (2009).
35. A.Pal, S.Shah, S.Devi. Colloids Surf., A, **302**, 483 (2007).
36. K.Wikander, C.Petit, K.Holmberg, M.-P.Pileni. Langmuir, **22**, 4863 (2006).
37. Г.Б. Сергеев, Нанохимия. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Изд-во МГУ, 2007. - 336 с.
38. Mei-li Jiang, Plast. Sci. and Technol., №5, 34-38 (2004).
39. В.Е. Катнов, С.Н. Степин, Р.Р. Катнова, Р.Р. Мингалиева, П.В. Гришин, Казань: Вестник Казанского технологического университета, вып. 7, 95– 96 (2012).
40. Deflorian Flavio, Fedel Michele, Dire Sandra, Tagliazucca Valeria, Bongiovanni Roberta, Vescovo Lorenzo, Minelli Matteo, de Angelis Maria Grazia, Progr. Org. Coat., **72**, №1-2, 44-51 (2011).
41. Г.В. Ваганов, В.Е. Юдин, Л.Н. Машляковский, Н.З. Евтюков, Е.М. Иванькова, Лакокрасоч. матер. и их применение, №1-2, 78-79 (2012).
42. A. Snchez-Ferrer, M. Reufer, R. Mezzenga, P. Schurtenberger, H. Dietsch, Nanotechnology, **21**, №18, 585-603 (2010).
43. M. Rostami, Z. Ranjbar, M. Mohseni, Appl. Surface Sci., **257**, №3, 899-904 (2010).
44. Li Yadong, Qiang Kegang, Ma Yizhu, Sun Lei, Wu Zhi-shen, Huagong xuebao=J. Chem. Ind. and Eng. (China), **59**, №10, 2650-2655 (2008).
45. J.H. Li, R.Y. Hong, M.Y. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Progr. Org. Coat., **64**, №4, 504-509 (2009).
46. И.В. Гофман, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, А.В. Добродумов, А.Л. Диденко, И.В. Абалов, Э.Н. Корыткова, А.И. Егоров, В.В. Гусаров, Ж. общ. химии. **77**, №7, 1075-1080 (2007).
47. Chen Xuehua, Li Chunzhong, Xu Shoufang, Zhang Ling, Shao Wei, H.L. Du, China Particuology, **4**, №1, 25-30 (2006).
48. V. Gaikwad Anil, K. Rout Tapan, J. Mater. Chem., **21**, №4, 1234-1239 (2011).

© С. Н. Степин - д.х.н., проф., зав. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru; В. Е. Катнов - к.х.н., докторант той же кафедры, vkatnov@yandex.ru; М. С. Петровнина – магистрант КНИТУ; Т. Р. Вахитов – магистрант КНИТУ.