

УДК 541.64:546.26-162

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

© 2004 г. А. П. Коробко\*, Ю. М. Милехин\*\*, С. В. Крашенинников\*, Н. И. Шишов\*\*,  
И. В. Левакова\*, С. Н. Чвалун\*, Л. А. Озерина\*, Т. А. Бестужева\*\*, С. Н. Дрозд\*,  
Е. А. Бутенко\*\*

\* Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

\*\* Федеральный центр двойных технологий “Союз”  
140090 Дзержинский Московской обл., ул. Ак. Жукова, 42

Поступила в редакцию 12.01.2004 г.  
Принята в печать 24.03.2004 г.

Полимерные нанокомпозиты получены смешением ультрадисперсных алмазов с пластифицированным нитроглицерином полиэфируретаном, находящимся при комнатной температуре в вязкотекучем состоянии, и последующим отверждением системы. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и одноосного растяжения исследованы структура и механические свойства нанокомпозитов. Смешение компонентов приводит к изменению основных параметров фрактальной структуры порошков ультрадисперсных алмазов и их интенсивной дезагрегации: существенно увеличивается доля частиц, фиксируемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Прочность и относительное удлинение при разрыве нанокомпозитов значительно улучшаются при введении небольших количеств наномодификатора.

### ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием исследований физико-химических свойств наночастиц и полимерных композитов на их основе (так называемых полимерных нанокомпозитов) [1–5]. Из-за малости размеров неорганических (металлических, полупроводниковых, керамических) наночастиц, сопоставимых с размерами макромолекул, полимерные нанокомпозиты обладают уникальными электронными, фотофизическими, сенсорными, каталитическими и другими свойствами [6–8].

В литературе имеются указания (пока весьма скучные) на возможность эффективного улучшения физико-механических свойств полимерных композиций и материалов с помощью сравнительно небольших добавок нанодисперсных порошков [9–11]. При этом большую роль играют как малые размеры, так и поверхностные свойст-

ва наночастиц, оказывающих влияние на “совместимость” частиц с полимерной матрицей.

С этой точки зрения в качестве одного из весьма перспективных модификаторов можно рассматривать ультрадисперсные порошки, получаемые при детонации конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Это так называемые ультрадисперсные алмазы (УДА) [12, 13].

В последние годы в мировой литературе появились работы, в которых обсуждают различные аспекты проблемы создания кластеров наноалмазов. УДА являются классическим примером самоорганизации динамической системы в процессе ее обмена энергией и веществом с окружающей средой. Обнаружено несколько уровней самоорганизованных структур [14]. Первый уровень составляют компактные кластеры (первичные частицы) со средним размером около 4 нм. Первичные частицы объединены во вторичные кластеры размером 20–60 нм, которые в свою очередь

E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru (Коробко Анатолий Петрович).

образуют более крупные агрегаты. Такие образования обладают фрактальной структурой [15].

Исследование возможности создания алмазополимерных нанокомпозитов на основе УДА с улучшенными эксплуатационными характеристиками представляет несомненный практический и научный интерес [16–18]. Считают [18], что причиной уникального влияния УДА на технологические процессы, протекающие с их участием, является значительная химическая активность УДА, связанная с наличием оболочки из разнородных функциональных групп. Это приводит к тому, что в технологических процессах УДА выступают в качестве сильного структурообразователя. Общим для таких технологий является малый расход УДА (небольшие проценты или даже доли процента). По этой же причине себестоимость материалов, модифицированных УДА, увеличивается незначительно. Вместе с тем, в работах [19, 20] впервые сделан акцент на том, что именно фрактальная самоорганизация частиц УДА и возможность ее воспроизведения в матрице позволяет получить алмазополимерные композиты с улучшенными механическими свойствами. Можно ожидать, что этот эффект проявится значительно сильнее при введении модификатора с фрактальными свойствами в эластомерные матрицы полярной природы. Такими матрицами, в частности, служат полиуретаны, имеющие широкое практическое применение. Пластификация полярными соединениями расширяет область их высокоэластического состояния.

В связи с этим в задачу настоящей работы входило получение нанокомпозитов на основе пластифицированного полиэфиуретана (ПЭУ) и УДА и изучение их структуры и свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят порошок УДА, наработанный в условиях опытного производства Российского федерального ядерного центра – Всероссийского научно-исследовательского института технической физики (Снежинск). Основы метода получения приведены в работе [21]. УДА перед введением в связующее прогревали при 150°C в течение 1 ч в термошкафу в воздушной атмосфере для удаления адсорбированной влаги (исходный образец) и при 420°C в течение 40 мин в трубчатой кварцевой печи также в воздушной

атмосфере (термообработанный образец). Основные свойства порошков исследовали с помощью известных методик [22].

Состав функционального покрова частиц УДА изучали методом фотоакустической ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры записывали в спектрометре "Bruker IFS 113v" с фотоакустической ячейкой МТЕС-200 фирмы "MTEC Photoacoustic Inc.". Этот метод является более чувствительным по сравнению с диффузным рассеянием [23] и позволяет исключить использование дисперсионных сред (KBr, нуйол и другие), обычно применяемых при записи ИК-спектров пропускания УДА [24].

В экспериментах использовали ПЭУ, синтезированный на основе гликолей, дикарбоновой кислоты и дизоцианата (при соотношении NCO : OH, близком к единице). ПЭУ представляет собой линейный сложноэфирный полиуретан с непредельными связями. Содержание непредельности задают с помощью ненасыщенных диолов. Характеристическая вязкость ПЭУ составляет около 0.4 дL/g (метилэтилкетон, 25°C), плотность 1.19 g/cm<sup>3</sup>. В качестве пластификатора использовали нитроглицерин. Пластифицированный ПЭУ находится в вязкотекучем состоянии. Отвердителем служил динитрилоксид алкилбензола, способный химически взаимодействовать с непредельными связями ПЭУ с образованием трехмерной структуры (отверждение). Образцы композиций готовили смешением компонентов в смесителе якорного типа при 40°C в течение 1 ч в вакууме при давлении  $p = 13.3$  Па. Содержание УДА в композициях варьировали от 0.5 до 1.0% к массе образца, что соответствует объемной доле  $w_{УДА} = 0.0024\text{--}0.0048$ . Образцы отверждали при 50°C в течение 7 суток.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния систем измеряли в дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) [25]. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния  $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , где  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda = 0.1542$  нм – длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений  $s = 0.06\text{--}4.26$  нм<sup>-1</sup>. Обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировку), учет паразитного рассеяния и рассеяния

буфером, а также внесение коллимационных правок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [26].

Для проведения измерений интенсивности рассеяния образцы порошков загружали в специальные капилляры, при этом объемную долю частиц в капилляре рассчитывали, исходя из насыпной плотности порошков. Образцы полимерных композитов представляли собой пластинки размером  $20 \times 10 \times 1$  мм, полученные отверждением композиций в разборных формах.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния  $I(s)$  определяется степенной зависимостью от волнового вектора  $s$  [27]

$$I(s) \sim s^{-\alpha},$$

где показатель степени  $\alpha$  характеризует тип рассеивающего объекта. При  $0 \leq \alpha \leq 3$  рассеивающим объектом является массовый (объемный) фрактал, при  $3 \leq \alpha \leq 4$  – поверхностный фрактал (клuster с фрактальной поверхностью). Как следует из теории, фрактальная размерность массового фрактала определяется как  $D_m = \alpha$ , поверхностного –  $D_s = 6 - \alpha$ .

Для установления в образцах объемной доли дисперсной фазы  $w'_{UDA}$ , детектируемой методом малоуглового рентгеновского рассеяния, применяли метод измерения абсолютных интенсивностей малоуглового рентгеновского рассеяния. Для этого пользовались соотношением Порода [28] между мощностью  $Q$  и интенсивностью рассеяния  $I(s)$

$$Q = \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds$$

Известно [29], что мощность рассеяния определяется величиной среднеквадратичной флуктуации электронной плотности  $\langle \Delta \eta^2 \rangle$

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = KQ$$

В отличие от изученного ранее ПК [19] отверженная полимерная матрица (пластифицированный ПЭУ) обнаруживает заметное малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, т.е. сама является гетерогенной средой. Поэтому изучаемую систему необходимо рассматривать

минимум как трехфазную, состоящую из гомогенной части полимерной матрицы (фаза 1), ее гетерогенной части (дисперсная фаза 2) и кристаллических наночастиц УДА (фаза 3). Интерпретация рассеяния матрицей представляет определенные трудности. Для понимания его природы необходимо проведение дополнительных исследований. Можно предполагать, что в качестве основных рассеивателей матрицы выступают наночастицы отвердителя, не израсходованного в химических реакциях сшивания, и выделившихся в виде твердой фазы при образовании сетчатого полимера. В связи с этим при обработке полученных результатов мощность рассеяния матрицы, обусловленного ее гетерогенной частью, вычитали из мощности рассеяния образцов нанокомпозитов, содержащих УДА.

Обозначим индексами ПЭУ,  $\Sigma$  и УДА соответственно первую, вторую и третью фазы образца. Тогда для трехфазной системы со средними значениями электронных плотностей  $\eta_{PEU}$ ,  $\eta_{\Sigma}$ ,  $\eta_{UDA}$  и объемными долями фаз  $w_{PEU}$ ,  $w_{\Sigma}$ ,  $w'_{UDA}$  (при этом  $w_{PEU} + w_{\Sigma} + w'_{UDA} = 1$ ) выражение для среднеквадратичной флуктуации электронной плотности можно записать в виде [29]

$$\begin{aligned} \langle \Delta \eta^2 \rangle &= (\eta_{PEU} - \eta_{\Sigma})^2 w_{PEU} w_{\Sigma} + \\ &+ (\eta_{UDA} - \eta_{PEU})^2 w_{PEU} w'_{UDA} + (\eta_{UDA} - \eta_{\Sigma})^2 w_{\Sigma} w'_{UDA} \end{aligned}$$

Поскольку, как показывает расчет, разность электронных плотностей гомогенной и гетерогенной частей полимерной матрицы невелика ( $\eta_{PEU} - \eta_{\Sigma} = 0.0376$  моль-электронов/см<sup>3</sup>), вкладом в среднеквадратичную флуктуацию электронной плотности первого члена можно пренебречь. Тогда после преобразований получаем

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = KQ = w'_{UDA} [(\Delta \eta_1)^2 w_{PEU} + (\Delta \eta_2)^2 w_{\Sigma}],$$

где  $(\Delta \eta_1)^2 = (\eta_{UDA} - \eta_{PEU})^2$ ,  $(\Delta \eta_2)^2 = (\eta_{UDA} - \eta_{\Sigma})^2$ . Очевидно, что наименьший вклад в величину  $\langle \Delta \eta^2 \rangle$  вносит второй член в квадратных скобках. Оценку величины его вклада проводили для двух крайних случаев: для случая отсутствия рассеивающих частиц ( $w_{\Sigma} = 0$ ) и при максимальном значении  $w_{\Sigma}$ , т.е. в предположении, что весь отвердитель выделяется в виде рассеивающей фазы. Оба варианта дают близкие конечные результаты.

Таблица 1. Основные характеристики исследованных образцов УДА

Образец	Фазовый состав	Размер областей когерентного рассеяния, Å	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Окисляемый углерод, %	Массовая доля несгораемого остатка, %	Основные химические элементы-примеси в алмазной фазе	Основные примеси катионов в твердой фазе, %	pH 1%-ной суспензии в дистиллированной воде	Температура начала окисления на воздухе, °C
Исходный	Алмаз кубической сингонии ( $a = 3.57 \text{ \AA}$ )	40	3.20	0.28	285	1.0	<2	O, N, H	Cr 0.33 Cu 0.25 Si 0.23 Ti 0.05 Fe 0.02	5.5	400
Термообработанный	Алмаз кубической сингонии ( $a = 3.57 \text{ \AA}$ )	40	3.21	0.30	300	0.1	<2	O, N, H	Cr 0.33 Cu 0.25 Si 0.23 Ti 0.05 Fe 0.02	4.0	420

При расчете разности средних значений электронных плотностей принимали, что частицы УДА состоят только из атомов углерода. В этом случае можно показать, что  $\Delta\eta_1 = 0.7661$ ,  $\Delta\eta_2 = -0.8037$  моль-электронов/см<sup>3</sup>. Количественное определение доли рассеивающих наночастиц УДА в свободных порошках проводили по двухфазной схеме [19], при этом для УДА и воздуха  $\Delta\eta = 1.5480$  моль-электронов/см<sup>3</sup>.

При определении инварианта  $Q$  исключали как фоновое рассеяние, так и паразитное рассеяние вблизи начала кривой, вызванное наличием в образце пустот. Для этого использовали соответственно методы Порода [26] и Гинье [29].

Средний размер частиц определяли по положению максимума на кривых распределения частиц по радиусам Гинье  $D_V(R_g)$ , полученных из анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния.

Механические свойства композиций изучали методом одноосного растяжения в универсальной испытательной машине "Instron-6022". Образцы для испытаний в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части  $40 \times 5 \times 2$  мм вырубали штампом из пластин, которые получали отверждением соответствующих композиций. Скорость деформации составляла  $1.0 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Механические характеристики каждой композиции получа-

ли усреднением результатов испытания 10–15 образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства порошков УДА

Основные характеристики образцов приведены в табл. 1. Как видно, исследованные в настоящей работе и ранее [19] порошки УДА, полученные одним и тем же способом, имеют весьма близкие характеристики. Это может свидетельствовать о том, что выбранная технологическая схема получения продуктов обеспечивает высокую стабильность и воспроизводимость их свойств.

При термообработке существенно изменяются только поверхностные свойства частиц. На это указывают также и ИК-спектры порошков, несущие в основном информацию о составе функционального покрова частиц. На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного и термообработанного образцов. Широкая полоса с максимумом около  $3400 \text{ cm}^{-1}$  с плечом  $3228 \text{ cm}^{-1}$  в спектре исходного образца связана с колебаниям групп OH и NH. Полосы в области  $2850$ – $3000 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены колебаниями связей CH. Эти полосы принадлежат, наиболее вероятно, поверхностным углеводородным загрязнениям. Они исчезают после прогревания образца выше  $250$ – $300^\circ\text{C}$ . Полоса при  $1718 \text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям C=O в слабокислотных

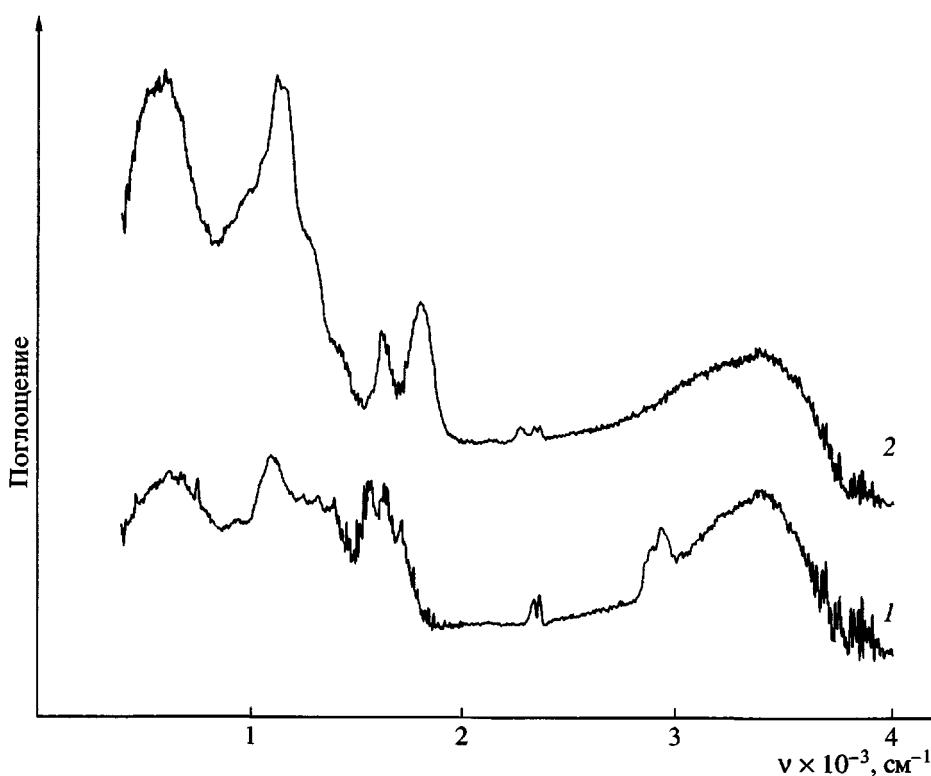


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и термообработанного порошка УДА (2).

карбонилсодержащих группах ( $\text{CHO}$ ,  $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{N}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ). Полоса при  $1635 \text{ см}^{-1}$  может быть связана с колебаниями устойчивых сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$  и(или)  $\text{C}=\text{N}$ . Полоса  $1568 \text{ см}^{-1}$  характерна для не алмазных форм углерода. В этой области имеют поглощение и различные фрагменты типа  $\text{C}-\text{NO}_2$ . Область  $1500-1800 \text{ см}^{-1}$  осложнена поглощением адсорбированных молекул воды. Широкая полоса сложной формы с максимумом около  $1100 \text{ см}^{-1}$  представляет собой суперпозицию линий поглощения ряда примесных азотных центров различных типов (A, B1, B2, C), характерных для УДА [23], и колебаний простых эфирных связей  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  [30]. Широкая полоса с максимумом около  $610 \text{ см}^{-1}$  может быть связана с наличием кислород-азотных связей типа  $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ . Дублет с центром около  $2320 \text{ см}^{-1}$  в спектре исходного порошка относится к поглощению газообразного  $\text{CO}_2$ .

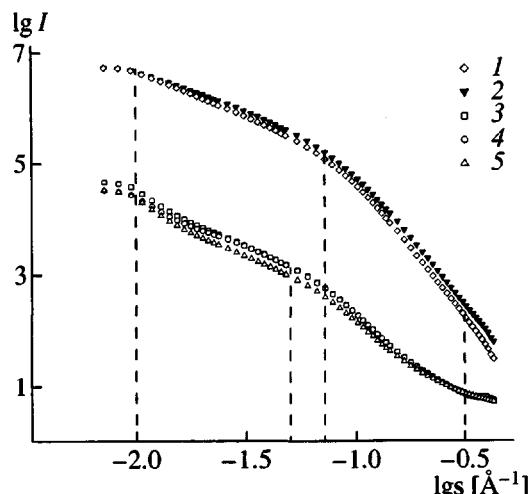
Термообработка УДА в воздушной атмосфере приводит к разложению углеводородных примесей, не алмазных форм углерода, слабокислотных карбонил- и нитросодержащих групп и десорбции с поверхности воды. На это указывает исчезновение соответствующих полос поглоще-

ния. Наиболее заметный результат термообработки – появление двух новых полос: слабой полосы  $2271 \text{ см}^{-1}$  и достаточно интенсивной полосы  $1805 \text{ см}^{-1}$ . Первая характерна для нитрильных групп, последняя указывает на образование фрагментов ангидридного типа  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , т.е. сильнокислотных центров. Полученные результаты свидетельствуют о существенном изменении состава функционального покрова алмазных частиц в результате термообработки.

Появление новых функциональных полярных групп сопровождается увеличением поверхностной энергии частиц, что качественно подтверждается экспериментами по скорости пропитки таблеток УДА водой и гексадеканом.

#### *Структурные свойства порошков и нанокомпозитов*

Угловую зависимость спада интенсивности ма-лоуглового рассеяния обычно анализируют в координатах  $\lg I - \lg s$  [31]. В этом случае по наклону зависимостей можно определить фрактальную размерность, а из границ фрактального интервала – характерные размеры рассеивателей  $L = 2\pi/s$



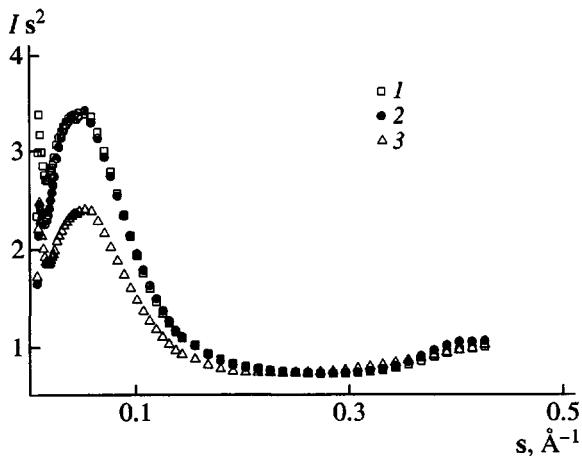
**Рис. 2.** Малоугловое рентгеновское рассеяние исходного (1) и термообработанного свободных порошков УДА (2), а также образцов нанокомпозитов, содержащих 0.48 об. % исходного порошка (3), 0.48 (4) и 0.24 об. % термообработанного порошка УДА (5).

(границы фрактального фрактала, область самоподобия и т.д.).

На рис. 2 приведены кривые рассеяния исследованных образцов порошков и композитов. Видно, что кривые содержат несколько характерных участков, отвечающих рассеянию от различных структурных элементов.

Начальный участок кривой (до  $lgs \sim -2.0$ ) характеризует рассеяние на небольшом количестве крупных рассеивателей. В связи с недостаточным количеством экспериментальных точек оценить достоверно их размеры или радиус инерции по Гинье не представляется возможным. Можно предполагать, что такие включения имеют  $R_g$  около 250 Å; их объемное содержание не превышает нескольких долей процента.

Рассеяние от более мелких частиц проявляется при больших значениях координаты  $s$  и может быть аппроксимировано двумя линейными участками. Наличие линейных участков позволяет делать заключение о характере рассеивателей. Линейные участки в интервале  $lgs \sim -2.0 \dots -1.5$  (для порошков) и  $\sim -2.0 \dots -1.3$  (для композитов) с наклоном, близким к двум, коррелируют с рассеянием на фрактальных образованиях объемного типа (клuster-клusterных ассоциатах). Такие ассоциаты имеются во всех исследованных объектах.



**Рис. 3.** Мощность малоуглового рассеяния образцов нанокомпозитов, содержащих 0.48 об. % исходного порошка (1), а также 0.48 (2) и 0.24 об. % термообработанного порошка УДА (3).

Участки кривых в интервале  $lgs \sim -1.15 \dots -0.5$  (для порошков) и  $\sim -1.3 \dots -0.5$  (для композитов) соответствуют рассеянию на компактных частицах. Наклон линейных участков кривых для порошков в этом интервале близок к четырем, а в композитах при содержании УДА 0.24–0.48 об. % – существенно меньше (примерно 3.2–3.5). Это может означать, что рассеивающая граница частица–воздух даже при возможном наличии переходного слоя [32] более резкая (режим Порода), чем граница частица–полимерная матрица. При взаимодействии с ПЭУ меняется тип рассеивающего фрактального кластера: компактные частицы УДА приобретают свойства хорошо выраженного поверхностного фрактала, что может косвенно свидетельствовать о хорошем взаимодействии частиц УДА с ПЭУ. Начало и конец линейного участка отвечают верхней (120 Å) и нижней (20 Å) границам рассеивающего физического фрактала. (В свободных порошках 90 и 20 Å соответственно.) Оценка фрактальной размерности этих частиц дает  $D_s \sim 2.5 \dots 2.7$ .

На рис. 3 показана мощность рассеяния составляющих структурных единиц для трех образцов. Видно, что вклад крупных (минимальные углы) и ультрамалых (максимальные углы) частиц незначителен и суммарно не превышает нескольких процентов. Основное рассеяние происходит на частицах УДА, расположенных в полимерной

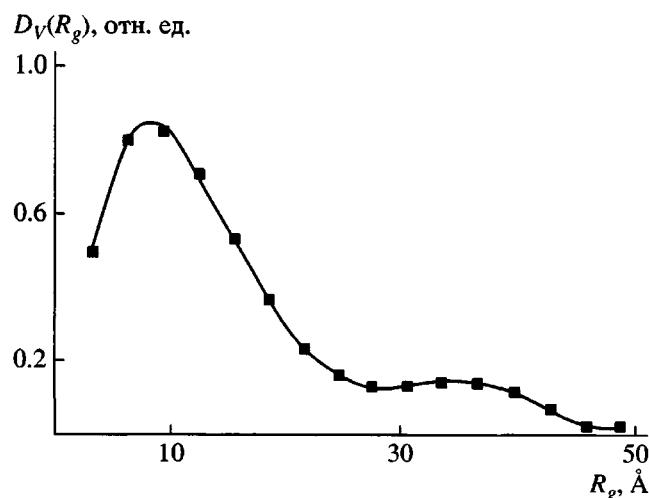


Рис. 4. Кривая распределения частиц УДА по радиусам Гинье в образце нанокомпозита с содержанием термообработанного порошка УДА 0.24 об. %.

матрице. Мощность рассеяния образца 3 ниже, чем образцов 1 и 2, что соответствует меньшему содержанию в нем УДА.

На рис. 4 приведена кривая распределения УДА по размерам частиц для образца с содержанием порошка 0.24 об. %. Распределение частиц приведено по радиусам Гинье, при этом принимается, что частицы представляют собой однородные сферы, для которых радиус Гинье связан с их геометрическим радиусом соотношением  $R_g^2 = (3/5)R^2$ . Кривые для остальных образцов нанокомпозитов были близки к показанной на рисунке. Видно, что основной пик приходится на разме-

ры  $R_g$  около 8 Å. При этом важно отметить, что средневзвешенное значение радиуса инерции по Гинье составляет 13.1 Å, что хорошо согласуется с размером частиц наноалмазов, определенным из рентгеновских измерений под большими углами (табл. 1).

Основные структурные характеристики УДА в свободном состоянии и в пластифицированной матрице ПЭУ, полученные при обработке всего массива информации, приведены в табл. 2. Как видно, в свободных порошках максимум приходится на несколько более крупные частицы. Это должно означать, что при перемешивании УДА с пластифицированным ПЭУ, находящимся в вязкотекучем состоянии, происходит заметная дезагрегация ассоциатов.

Измерение абсолютных интенсивностей рассеяния позволяет оценить объемное содержание частиц в исследованных образцах, детектируемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния, и оценить степень дезагрегации порошка в результате его смешения с полимерной матрицей. Полученные результаты приведены в табл. 3. Как следует из таблицы, при смешении порошков УДА с пластифицированным нитроглицерином ПЭУ и последующем его отверждении происходит довольно значительная дезинтеграция частиц. Действительно, если в свободном порошке доля частиц, фиксируемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния, не превышает 30%, то после смешения с полимером их доля возрастает до 55–87%. Размеры остающихся

Таблица 2. Основные структурные характеристики частиц свободных порошков УДА и в матрице пластифицированного ПЭУ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Тип УДА	Содержание УДА в композите, об. %	$D_V(R_g)$ , Å	$\alpha$	$D_s$	Границы физического фрактала, Å	$\alpha$	$D_m$	Область самоподобия, Å
компактные частицы						объемный фрактал		
Свободный исходный порошок	32.2	10.9	4.30	Режим Порода	20–90	1.79	1.79	90–630
Свободный термообработанный порошок	30.3	10.6	4.21	Режим Порода	20–90	1.70	1.70	90–630
ПЭУ + исходный порошок	0.48	7.9	3.51	2.49	20–120	1.89	1.89	120–630
ПЭУ + термообработанный порошок	0.48	7.9	3.51	2.49	20–120	1.67	1.67	120–630
ПЭУ + термообработанный порошок	0.24	7.9	3.32	2.68	20–120	1.87	1.87	120–630

Таблица 3. Объемная доля и размеры частиц в свободных порошках УДА и в матрице пластифицированного ПЭУ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Тип УДА	Содержание УДА в композите, об. %	$w_{\text{УДА}}$	$w'_{\text{УДА}}$	$(w'_{\text{УДА}} / w_{\text{УДА}}) \times 100, \%$	Интервал размеров, Å
Свободный исходный порошок	32.20	0.3220	0.0870	27.0	20–90
Свободный термообработанный порошок	30.30	0.3030	0.0820	27.1	20–90
ПЭУ + исходный порошок	0.48	0.0048	0.0027	56.3	20–120
ПЭУ + термообработанный порошок	0.48	0.0048	0.0031	64.6	20–120
ПЭУ + термообработанный порошок	0.24	0.0024	0.0021	87.5	20–120

агрегатов, вероятно, превосходят 800–1000 Å, что лежит за пределами чувствительности метода.

#### Механические свойства нанокомпозитов

Результаты исследования механических свойств полученных нанокомпозитов представлены на рис. 5 и в табл. 4. Усредненные кривые растяжения построены в общепринятых координатах условное (номинальное) напряжение  $\sigma$ –деформация  $\varepsilon$ . На рисунке видно, что введение в пластифицированную полимерную матрицу УДА приводит к существенному изменению механического поведения системы: возрастают как прочность при разрыве  $\sigma_b$ , так и деформация при разрыве  $\varepsilon_b$ . Меньшее влияние оказывает наномодификатор на модуль упругости  $E_{10\%}$ .

Более заметная разница появляется при переходе от номинальных к истинным напряжениям  $\sigma_i$ . В табл. 4 приведены для сравнения значения истинного напряжения при разрыве  $\sigma_{ib}$ . Последние были рассчитаны по измеренному экспериментально поперечному сечению образца в предразрывном состоянии. В этой же таблице даны значения энергии разрушения  $W$  исследованных композиций, измеренные как площадь под кривой  $\sigma$ – $\varepsilon$ . Из полученных данных следует, что энергия разрушения полимеров значительно возрастает при введении в них наноалмазов.

Результаты механических измерений, полученные в условиях, близких к равновесным, были обработаны в координатах уравнения Муни–Ривлина для одноосного растяжения

$$\sigma/2(\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2\lambda^{-1},$$

где  $\lambda$  – кратность растяжения,  $C_1$  и  $C_2$  – константы материала.

По наклону линейного участка зависимости можно определить значение константы  $C_2$ . Экстраполяция зависимости к нулевой деформации ( $\lambda = 1$ ) позволяет определить сумму констант  $C_1 + C_2$ . Рассчитанные таким образом значения констант  $C_1$  и  $C_2$  представлены в табл. 4.

Изложенных выше экспериментальных данных, безусловно, недостаточно для того, чтобы делать однозначные выводы о механизме упрочнения пластифицированного ПЭУ при введении небольших количеств нанодисперсных алмазов. Этот вопрос требует более детального рассмотрения. Вместе с тем, можно сделать некоторые предположения. Прежде всего необходимо отме-

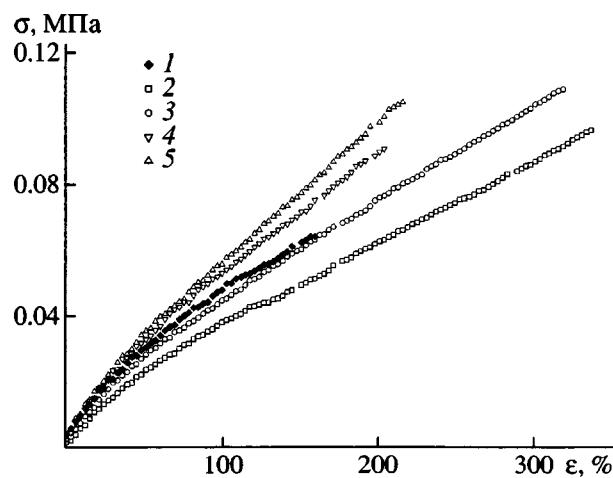


Рис. 5. Кривые растяжения пластифицированного ПЭУ (1) и нанокомпозитов, содержащих 0.24 (2, 3) и 0.48 об. % УДА (4, 5); 2, 4 – исходный УДА, 3, 5 – термообработанный.

Таблица 4. Влияние УДА на механические свойства исследованных композиций

Композиция	Содержание УДА в композите, об. %	$E_{10\%}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\varepsilon_b$ , %	$\sigma_{tb}$ , МПа	$W$ , кДж/м <sup>2</sup>	$C_1 \times 10^2$	$C_2 \times 10^2$
							МПа	
Отверженный ПЭУ	–	$0.110 \pm 0.003$	$0.065 \pm 0.005$	$159 \pm 15$	0.145	2.51	1.10	0.60
ПЭУ + исходный порошок	0.24	$0.080 \pm 0.003$	$0.097 \pm 0.004$	$336 \pm 31$	0.236	7.21	1.08	0.10
ПЭУ + термообработанный порошок	0.24	$0.090 \pm 0.003$	$0.109 \pm 0.006$	$318 \pm 27$	0.266	7.86	1.11	0.22
ПЭУ + исходный порошок	0.48	$0.110 \pm 0.003$	$0.091 \pm 0.004$	$204 \pm 14$	0.222	4.28	1.46	0.17
ПЭУ + термообработанный порошок	0.48	$0.114 \pm 0.003$	$0.105 \pm 0.005$	$216 \pm 12$	0.256	5.11	1.45	0.31

тить, что объяснение влияния УДА на механические свойства исследованных композиций по аналогии с действием усиливающих или структурирующих наполнителей (см., например, работу [33]) не является, по-видимому, исчерпывающим.

Действительно, известно, что усиливающие наполнители существенно повышают модуль упругости композиций за счет увеличения плотности физической сетки. В нашем случае наблюдается лишь слабая тенденция роста модуля упругости при содержании УДА до 0.48 об. %. Плотность химической сетки также не меняется. Об этом можно судить по данным о равновесной степени набухания (для всех образцов она составляла  $215 \pm 5\%$  в ацетоне при  $25^\circ\text{C}$ ) и по значению константы  $C_1$ , которая пропорциональна числу активных цепей в сетке. Как видно из табл. 4, все изученные композиции имеют близкие значения  $C_1$ .

В связи с этим можно предполагать, что наночастицы алмазов могут действовать как регулятор микрогетерогенности геля, обычно присущей вулканизационному процессу и связанной с неравномерностью распределения узлов сетки. Формирование более однородной сетки при ее одинаковой средней плотности должно, несомненно, способствовать улучшению механических свойств образцов.

Не исключено, однако, что влияние УДА как фрактального наноразмерного объекта на механические свойства сложнее. Оно может быть связано со свойствами объектов, имеющих дробную размерность. Одним из таких свойств физических фрактальных систем является их способность

“ловить” (локализовать) различного рода волновые возбуждения – электромагнитные, фононные и другие [34].

В связи с этим, по-видимому, целесообразно рассматривать проблему упрочнения, используя идеи и подходы активно развивающегося в последние годы научного направления, названного фрактальным материаловедением [35].

Научной базой этого направления являются принципы синергетики, науки о самоорганизации диссипативных фрактальных структур в неравновесных (динамических) системах. Самоорганизация диссипативных структур отражает способность системы приспособливаться к внешним воздействиям путем реализации обратных связей, при этом задача управления свойствами материала и получения материалов с улучшенными характеристиками сводится к нахождению способов активации обратных связей.

Диссипативные фрактальные структуры обладают способностью в процессе эволюции (в нашем случае – нанокомпозит с УДА при растяжении) проходить через ряд состояний устойчивость–неустойчивость–устойчивость. Устойчивая в исходном состоянии диссипативная структура переходит в метастабильное состояние, названное состоянием “осцилляции”. Возникающие в ней материальные и энергетические флюктуации приводят к возникновению путем самоорганизации новой, более устойчивой применительно к новым условиям, диссипативной структуры.

Некоторым подспорьем высказанных соображений может служить анализ значений константы

$C_2$  уравнения Муни–Ривлина для исследованных композиций (табл. 4). Хотя точный физический смысл этой константы до конца не определен, многие исследователи считают, что  $C_2$  является мерой изменения внутренней энергии системы при деформации, т.е., чем больше  $C_2$ , тем больше отклонение упругости сетки от чисто энтропийной. Как видно из табл. 4, наибольшее значение константы  $C_2$  – у немодифицированного полимера. Константа  $C_2$  у композиций с минимальным содержанием фрактальных кластеров существенно меньше. Следовательно, наличие алмазных наночастиц в композиции делает поведение системы при деформировании сходным с поведением сетки, обладающей свойствами, близкими к идеальной. Отметим, что этот эффект наиболее ярко выражен при минимальном содержании наночастиц (0.24 об. % в нашем случае). При высоких концентрациях наномодификатора (более 0.5 об. %) упрочнение материала, по-видимому, будет осуществляться по обычному механизму, характерному для усиливающих наполнителей.

Об активном влиянии фрактальных кластеров на алмазов на характер изменения внутренней энергии и колебательной энтропии при деформировании композиций можно судить также по предварительным результатам исследования зависимости деформации поперечного сжатия от деформации одноосного растяжения. Известно, что отношение деформации поперечного сжатия к продольной деформации растяжения  $|\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}|$  характеризует изменение объема образца при деформации: чем больше отклонение этого отношения от 0.5, тем больше изменение объема. Опыт показывает, что растяжение исследованных композиций в отличие от большинства эластомеров сопровождается заметным увеличением объема, при этом у исходного образца экспериментально зафиксировано большее увеличение объема (меньшее поперечное сжатие при одной и той же степени растяжения) по сравнению с образцами, содержащими фрактальные кластеры наноалмазов.

Отмеченные особенности механического поведения исследованных нанокомпозитов можно объяснить, исходя из теории упругости фракталов [36]. В соответствии с этими представлениями разрушению твердого тела предшествует накопление необходимой для образования поверхности разрушения энергии в локализованных сильно

неравновесных областях (диссипативных структурах). Распределение областей кумуляции энергии в объеме имеет иерархический фрактальный характер. Роль фрактальных кластеров наноалмазов, возможно, заключается в изменении иерархии масштабов областей локализации избыточной энергии. Это должно приводить к выравниванию напряжений по объему образца и, в конечном счете, к эффекту упрочнения. Рассмотренный подход успешно использован, например, при анализе разрушения эпоксидных полимеров [37].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при смешении порошков УДА с пластифицированным нитроглицерином ПЭУ, находящимся в вязкотекучем состоянии, и при последующем его отверждении происходят изменения фрактальных свойств (значений фрактальной размерности, характерных размеров) как компактных частиц УДА, так и их ассоциатов. Компактные частицы проявляют черты поверхностных фракталов. В результате смешения значительно возрастает доля частиц, фиксируемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния, т.е. происходит интенсивное разрушение агрегатов, сохраняющих фрактальную самоорганизацию. Не исключается вариант, при котором происходит полная (или по крайней мере весьма глубокая) дезинтеграция частиц и последующая их самосборка в аналогичные по свойствам фрактальные структуры. Модификация пластифицированного ПЭУ небольшими добавками ультрадисперсных алмазов приводит к росту его механических характеристик (прочности и относительного удлинения при разрыве). Система чувствительна к типу функциональных групп на поверхности частиц УДА: чем больше их поверхностная энергия, тем выше механические свойства композита. Высказано предположение о том, что улучшение механических свойств может быть связано с фрактальной организацией кластеров наноалмазов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хайрутдинов Р.Ф. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 5. С. 581.

2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
3. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
4. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
5. Volkov A.V., Karachevtsev I.V., Moskvina M.A., Rebrov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Inorg. Organometallic Polym. 1995. V. 5. № 3. P. 295.
6. Chu J.W., Shim I.W. // J. Mol. Catal. 1993. V. 78. № 2. P. 189.
7. Olsen A.W., Kafafi Z.H. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7758.
8. Hopf H., Gerasimov G.N., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Popova E.L., Nikolaeva E.V., Grigorjev E.I., Savjalov S.A., Trakhtenberg L.I. // Adv. Mater. Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. № 4. P. 197.
9. Гришин Б.С., Писаренко Т.И., Евстратов В.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 2. С. 321.
10. Breval E., Mulvihill M.L., Dougherty J.P., Newnham R.E. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 12. P. 3297.
11. Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Volkova L.V., Kardash I.Ye. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1387.
12. Ставер А.М., Губарев Н.В., Лямин А.И., Петров Е.А. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 5. С. 100.
13. Лямин А.И., Петров Е.А., Ериков А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611.
14. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З., Брыляков П.М., Беседина О.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
15. Ериков А.П., Куперштог А.Л., Коломийчук В.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 3. С. 42.
16. Возняковский А.П., Шелохнева Л.Ф., Долматов В.Ю., Бодрова В.С. // Каучук и резина. 1996. № 6. С. 27.
17. Сакович Г.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д., Вещагин А.Л., Комаров В.Ф. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 600.
18. Долматов В.Ю., Жиркевич В.Ю., Постнов В.Н. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 2. С. 41.
19. Коробко А.П., Крашенников С.В., Левакова И.В., Озерина Л.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1984.
20. Korobko A.P., Krasheninnikov S.V., Levakova I.V., Chvalun S.N. // Proc. 9 Annual Int. Conf. on Composites Engineering. San Diego, USA, 2002. P. 413.
21. Чухаева С.И., Детков П.Я., Ткаченко А.П., Торопов А.Д. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 29.
22. Чиганова Г.А., Чиганов А.С. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 581.
23. Кулакова И.И., Тарасевич Б.Н., Руденко А.П., Доржпаламын Н., Губаревич Т.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1993. Т. 34. № 5. С. 506.
24. Андрианова Т.Н., Захаров А.А. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 3. С. 293.
25. Kratky O., Pilz J., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
26. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
27. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley, 1955.
28. Porod G. // Kolloid Z. 1952. B. 125. № 1. S. 51; № 2. S. 108.
29. Glatter O., Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering. London: Acad. Press, 1982.
30. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986.
31. Glatter O. // J. Appl. Cryst. 1979. V. 12. № 2. P. 166.
32. Schmidt P.W. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. № 5. P. 414.
33. Возняковский А.П., Рамш А.С., Долматов В.Ю., Ковалев Н.Ф., Бодрова В.С., Шелохнев Л.Ф. // Каучук и резина. 1998. № 1. С. 6.
34. Максименко В.В., Лушников А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 54. № 4. С. 204.
35. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогаев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994.
36. Баланкин А.С. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 5. С. 1098.
37. Соболев Г.А., Асатрян Х.О. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 2. С. 345.

## Nanocomposites Based on Plasticized Poly(ester urethane) and Ultrafine Diamonds

A. P. Korobko\*, Yu. M. Milekhin\*\*, S. V. Krasheninnikov\*, N. I. Shishov\*\*,  
I. V. Levakova\*, S. N. Chvalun\*, L. A. Ozerina\*, T. A. Bestuzheva\*\*,  
S. N. Drozd\*, and E. A. Butenko\*\*

\*Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

\*\*Soyuz Federal Center of Dual Technologies,  
ul. Akademika Zhukova 42, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140090 Russia

**Abstract**—Polymer nanocomposites were prepared by mixing ultrafine diamonds with nitroglycerin-plasticized poly(ester urethane), which exists in the plastic state at room temperature, and by subsequent curing. The structure and mechanical properties of nanocomposites were studied by the methods of small-angle X-ray scattering and uniaxial drawing. Mixing the components led to a change in the basic parameters of the fractal structure of ultrafine diamond powders and to their intensive deaggregation: the fraction of particles detected by small-angle X-ray scattering substantially increased. The strength and relative elongation-at-break of nanocomposites were markedly improved by introducing minor amounts of nanomodifying agent.