Муратов Дмитрий Сергеевич. Методы создания и исследование характеристик функциональных привитых слоев органосиликатов на поверхности наночастиц ZnO и h-BN: диссертация ... кандидата Технических наук: 05.16.08 / Муратов Дмитрий Сергеевич;[Место защиты: ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет], 2016

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС»

На, правах рукописи

*УДК 66.0*

Муратов Дмитрий Сергеевич

**Методы создания и исследование характеристик функциональных
привитых слоев органосиликатов на поверхности наночастиц ZnO и**

**h-BN**

1. —Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук Кузнецов Д.В.

Москва — 2016

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark3)

[ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИ­ОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕ­СКИХ НАНОЧАСТИЦ 8](#bookmark6)

1. [Химия поверхности наночастиц 8](#bookmark8)
2. [Структура адсорбированных монослоев 8](#bookmark9)
3. Оксидные поверхности 10
4. Классификация оксидных поверхностей 11
5. Показатели стабильности поверхности 12
6. Особенности строения поверхности оксида цинка 13
7. Поверхность нитридов на примере нитрида бора 17
8. Функционализация поверхности 22
9. Задачи функционализации 22
10. Основные подходы 23
11. Материалы для функционализации поверхности 27
12. Жирные кислоты 27
13. Сероорганические соединения 28
14. Дифосфатные мультислои 30
15. Пленки Лангмюра-Блоджетт 31
16. Органосиликаты 33
17. Наночастицы в полимерных матрицах 38
18. Выводы по главе 1 44

[ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 45](#bookmark14)

1. [Объекты исследования 45](#bookmark15)
2. Методы исследования 46
3. ИК-Фурье спектроскопия 46
4. Анализ величины удельной поверхности 46
5. Рентгеновский дифракционный анализ 46
6. Спектроскопия комбинационного рассеяния 47
7. Электронная микроскопия 48
8. Термогравиметрический анализ 48
9. Измерение температуропроводности методом вспышки 49
10. Термопрограммируемая десорбция с масс-спектрометрией 49
11. Дифференциальная сканирующая калориметрия 50
12. Методика получения композиционных материалов на основе полисульфид­ных олигомеров 50
13. Методика получения композиционных материалов на основе полипропилена 52

[ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИ­ЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ 54](#bookmark16)

1. Обоснование выбора модификатора для создания функциональных покрытий

[на поверхности наночастиц 54](#bookmark18)

1. Разработка методики модифицирования оксидных нанопорошков на

примере порошка оксида цинка 55

1. Разработка методики модифицирования поверхности нитридов на

примере порошка нитрида бора гексагонального 61

1. Разработка методики количественного и качественного анализа крем­нийорганических покрытий с применением ИК-Фурье спектрометрии 66
	1. Анализ физико-химических характеристик привитых слоев APTES на поверх­ности наночастиц оксида цинка 71
	2. Анализ физико-химических характеристик привитых слоев APTMS на по­верхности наночастиц оксида цинка 86
	3. Анализ молекулярной структуры и морфологии образцов нитрида бора гек­сагонального до и после обработки в растворе APTES 89
	4. Выводы по главе 3 91

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРМАТ­РИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПО­РОШКАМИ ОКСИДА ЦИНКА И НИТРИДА БОРА ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ... 93

1. Свойства композиционных материалов с термопластичной матрицей на осно­ве низковязкого полипропилена 93
2. Структура сколов композитов полипропилен-нитрид бора гексагональный . 93
3. Термическая стабильность композитов полипропилен-нитрид бора

гексагональный 94

1. Исследования молекулярной структуры композитов полипропилен­нитрид бора гексагональный 96
2. Удельная теплоемкость композитов полипропилен-нитрид бора гекса­тональный 100
3. Температуропроводность и теплопроводность композиционных мате­риалов полипропилена-нитрид бора гексагональный 100
	1. Свойства композиционных материалов с эластомерной матрицей на основе

полисульфидных олигомеров 102

* + 1. Исследования молекулярной структуры отвержденных полисульфид­ных олигомеров 102
		2. Определение прочности на разрыв отвержденных полисульфидных

олигомеров 104

* 1. Выводы по главе 4 107

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108](#bookmark28)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109](#bookmark29)

[ПРИЛОЖЕНИЕ А 116](#bookmark30)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность и степень разработанности темы**. Поиск новых подходов и спо­собов получения материалов с необходимыми промышленности свойствами является одной из главных задач современного материаловедения. Хорошим подспорьем в решении данной задачи является накопленный за долгие годы развития материаловедения как науки практи­ческий опыт и разработанная на его основе теоретическая база. Построенные на основе этих знаний математические модели активно используются в настоящий момент при создании но­вых функциональных и конструкционных материалов с заранее определенными свойствами. Активно вовлекаются в процесс исследований и разработок и компьютерные методы моде­лирования. Тем не менее развитие методов компьютерного моделирования сейчас находится на стадии исследования только крайне малых объектов при использовании базовых прин­ципов в виду ограничения вычислительных мощностей. Вопросы же поверхностных свойств наноструктур с чисто теоретической точки зрения пока остаются открытыми и требуют по­лучения дополнительных экспериментальных данных. Процессы взаимодействия высокодис­персных материалов с полимерными матрицами являются предметом пристального изучения и исследований в области повышения эксплуатационных характеристик современных компо­зитов. Необходимость использования нанодисперсных наполнителей можно рассматривать в одном из двух аспектов: получения материала с новыми функциональными свойствами либо для повышения уже имеющихся характеристик. Однако, практическое применение материа­лов в нанодисперсном состоянии сталкивается с рядом технических трудностей. В частности, высокая поверхностная энергия приводит к быстрой агломерации и укрупнению частиц в про­цессе получения конечного композиционного изделия с таким наполнителем. Также, многие из получаемых на данный момент нанодисперсных керамических частиц достаточно плохо сопрягаются с полимерной матрицей, ввиду особенностей смачивания.

В качестве одного из путей решения описанных проблем можно рассматривать при­менение модифицирующих поверхность материалов, которые не только обеспечат прочное связывание наполнителя с полимерной матрицей, но также препятствуют агломерации и аг­регации частиц в совокупности с возможностью создания дополнительных функциональных связей на поверхности раздела в композиционном материале.

В настоящей работе рассмотрены основные особенности формирования функциональ­ных модифицирующих покрытий на поверхности оксидных и нитридных наночастиц с приме­нением такого класса связующих агентов как кремнийорганические соединения (органосили­каты). Выбор органосиликатов в качестве модификаторов поверхности обусловлен в первую очередь их разнообразием применительно к созданию связей наполнитель-матрица для прак­тически любого класса полимеров при использовании неорганических наполнителей. В ка­честве полимерных матриц в работе выбраны два типа широко используемых полимеров - полиолефиновые термопласты и эластомеры (полипропилен, тиоколовые герметики).

**Цель работы:** Разработка оптимальных условий модифицирования поверхности ке­рамических нанопорошков оксида цинка и гексагонального нитрида бора, предназначенных для использования в качестве наполнителей при создании композитов на основе полиолефи­новых термопластов и эластомеров.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

* исследование влияния условий модификации высокодисперсных порошков ZnO и h-BN силанами на свойства их поверхности;
* выявление зависимостей концентрации различных модификаторов на поверхности керамических нанопорошков от условий обработки;
* подбор оптимальных условий для модификации поверхности нанопорошка ZnO с ис­пользованием кремнийорганических соединений для повышения механических свойств тио- коловых герметиков;
* подбор оптимальных условий для модификации поверхности высокодисперсных по­рошков h-BN с целью повышениястепени наполнения и теплопроводности композитов на основе полипропилена;
* исследование влияния органосиликата 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES) на функциональные свойства композиционных материалов, наполненных нанопорошками ZnO и h-BN.

**Научная новизна:**

* Комплексно исследованы закономерности адсорбции 3-аминопропилтриэтоксисила- на (APTES) и 3-аминопропилтриметоксисилана (APMTS) на поверхности нанодисперсного оксида цинка и установлен механизм его термоокислительной деструкции с формированием фазы силиката цинка (Zn2SiO4) и оксида кремния (SiO2).
* Предложены и обоснованы новые подходы к осуществлению различных видов окис­лительной обработки гексагонального нитрида бора для подготовки к модификации его по­верхности раствором APTES.
* Показано, что применение APTES в качестве модификатора наноструктурного по­

рошка h-BN приводит к росту степени наполнения полипропилена на 24 % по массе и повы­шает теплопроводность материала с 0,26 до 0,47 .

* Впервые показана возможность точной количественной оценки степени прививки ор­ганосиликатов к поверхности оксидных наночастиц на основе комплексного анализа данных ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии модифицированных образцов.

**Практическая значимость полученных результатов:**

* Разработана методика модифицирования поверхности высокодисперсных порошков ZnO и h-BN с применением органосиликата APTES, обеспечивающая формирование стабиль­ного слоя модификатора на поверхности частиц порошка.
* Предложен метод количественной оценки степени покрытия поверхности частиц с применением ИК-Фурье спектрометрии для контроля содержания модификатора в образце.
* Установлена возможность эффективного использования модифицированных органо­силикатами модификаторами нанопорошков ZnO в качестве отвердителей тиоколовых гер­метиков строительного назначения, существенно улучшающих их механические свойства.
* Разработан способ повышения степени наполнения и теплопроводности композици­онных материалов на основе полипропилена при использовании в качестве наполнителей модифицированных органосиликатами наноструктурных порошков гексагонального нитри­да бора.

Достоверность и обоснованность научных положений, методических и практических рекомендаций, обобщенных результатов и выводов подтверждаются экспериментальными данными, полученными с применением комплекса взаимодополняющих методов исследова­ния: рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроско­пии, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой и сканирующей электронной микроскопии, методов определения удельной поверхности, оптической микроскопии, стан­дартных методов испытаний - физико-механических, химических, технологических свойств, статистической обработкой экспериментальных данных, согласованностью полученных ре­зультатов с основными положениями физики и химии.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, в ходе проведения исследований по разработке оптимальных условий модификации поверхности керамических нанопорошков оксида цинка и гексагонального нит­рида бора, предназначенных для использования в качестве наполнителей при создания ком­позитов на основе термопластов и эластомеров, с использованием комплекса высокоточного аналитического оборудования и в сочетании с разработанными оригинальными методиче­скими подходами получен ряд новых научно-технических результатов, которые могут быть востребованы в широком спектре применений полимерных и эластомерных материалов. В частности, на основании полученных в ходе работы данных:

* Разработана методика модифицирования нанопорошка оксида цинка с применением растворов силановых аппретов APTES и APTMS в ацетоне.
* Разработана методика модифицирования высокодисперсного порошка h-BN с приме­нением APTES в качестве модификатора.
* Разработан метод количественной оценки относительной степени покрытия поверх­ности частиц ZnO молекулами модификатора с применением ИК-Фурье спектрометри и тер­могравиметрии.
* Установлен механизм протекания реакций дегидратации и окисления функциональ­ных слоев APTES и APTMS на поверхности нанопорошка оксида цинка с образованием силиката цинка (Zn2SiO4) и диоксида кремния (SiO2).
* Выявлено, что при превышении концентрации в 1,5 % по объему для APTES и 0,2 % по объему для APTMS в ацетоне наблюдается высокая скорость полимеризации модифика­тора, что приводит к снижению эффективности сорбции органосиликата на поверхности нанопорошка оксида цинка. Показано, что повышение скорости полимеризации обусловлено возможной реакцией между модификатором и растворителем, которая проходит с образова­нием иминов и идет с выделением воды, которая и приводит к быстрой самополимеризации модификатора.
* Доказана возможность применения модифицированных силановыми аппретами на­нопорошков ZnO в качестве отвердителей тиоколовых герметиков. Применение модифициро­ванного нанопорошка ZnO ведет к росту прочности на разрыв более чем на 45 % и увеличе­нию относительного удлинения до 30 % по сравнению с немодифицированным нанопорошком оксида цинка.
* Показано, что применение совокупности окислительного отжига и обработки APTES высокодисперсного порошка h-BN приводит к повышению теплопроводности полимерматрич­ных композитов на основе полипропилена с 0,256 Мк до 0,469 Мк.