

УДК 620.3

Т. О. ПОВШОК¹**Е. В. ОБЧИННИКОВ¹**, д-р техн. наук, доц.**С. А. ЯДЫКИН²**¹Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (Гродно, Беларусь)²NST Group (Тель-Авив, Израиль)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОФАЗНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Аннотация

В статье представлены результаты исследований структуры и свойств нанодисперсных частиц карбида кремния, с применением метода инфракрасной спектроскопии, нарушенного полного внутреннего отражения, а также электретно-термического анализа. Установлены температурные диапазоны возникновения термостимулированных токов (ТСТ) в полимерной матрице, которые могут быть обусловлены протеканием процессов плавления и окисления полимерной матрицы, сопровождающихся высвобождением носителей заряда. Проведен анализ активности силикатсодержащих частиц, применяемых для модифицирования полимерных матриц. Показано, что введение частиц SiC в полимер увеличивает интенсивность пиков ТСТ. Рассмотрена перспективность применения ультрадисперсных частиц SiC, получаемых из природного сырья для модифицирования полимерных материалов.

Ключевые слова:

ИК-спектроскопия, Фурье-преобразование, термостимулированные токи (ТСТ), зарядовое состояние, наноматериалы, наночастицы, модификатор, карбид кремния.

Введение. В последнее время исследователи все чаще проявляют интерес к получению и изучению свойств наночастиц. Эти объекты обещают стать основой реального внедрения новых технологий.

Нанодисперсные частицы являются перспективным материалом для создания новых функциональных покрытий, катализаторов и композитов. Эти частицы получают различными способами, причем установлено, что частицы одного и того же состава, с одной и той же формой, но полученные разными способами, могут существенно отличаться физическими и физико-химическими свойствами [1].

Использование наноразмерных частиц для модификации существующих материалов позволяет значительно повысить основные параметры (механические, физико-химические, химические), что существенно сказывается на качестве получаемых изделий [2].

К числу потенциальных модификаторов относятся: микро- и наноразмерные оксиды, карбиды, нитриды силикатов. Особое положение занимают углеродные наноструктуры (УНС): фуллерены C₆₀, одностенные и многостенные нанотрубки, онионы (сферические «луковицы»), наноалмазы и графены, свойства которых интенсивно исследуют в последние годы. Эти объекты обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, сверхупругостью и имеют прочность, близкую к теоретической, что может обеспечить получение компо-

зиционных наноматериалов с уникальным комплексом физико-механических свойств [3].

В настоящее время в качестве модификаторов полимерных материалов широко используются различного типа силикатные частицы. В зависимости от химического состава, структуры и морфологии данные частицы имеют различную активность, что обуславливает их степень модифицирующего действия на высокомолекулярную матрицу [4].

В связи с этим, одна из основных задач современного материаловедения заключается в исследовании физико-химических свойств наноразмерных частиц различных химических соединений [5].

Диэлектрические материалы, такие как полимеры, керамика и фторопласты, обладают электретыми свойствами. Электреты – это диэлектрики, обладающие способностью сохранять электрическую поляризацию, вызванную внешним электрическим полем. Диэлектрическую природу полимеров позволяет исследовать метод термостимулированной деполяризации (ТСД) или электрето-термического анализа.

В настоящее время недостаточно данных о результатах исследований методом ТСД электретных свойств полимерных материалов, в т. ч., модифицированных наночастицами в настоящее время [6].

Колебательная спектроскопия, в частности ИК-спектроскопия, занимает не последнее место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет установить характер атомных группировок, их содержание, получить данные о содержании функциональных групп, установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей и др. [7].

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием значительно улучшила качество инфракрасных спектров и минимизировала время, необходимое для получения данных [8].

Целью работы является исследование структуры и свойств термообработанных нанодисперсных наносиликатных частиц, применяемых для модифицирования многотоннажных выпускаемых полимеров.

Объект и методы исследования. Эксперименты проводили с образцами нанодисперсных частиц карбида кремния, полученных методом термолиза из природного сырья. Частицы карбида кремния подвергались термообработке ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) при экспозиции 1 ч, 3 ч и 10 ч.

Исследования контрольного и опытных образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (производство «Thermo Fisher Scientific») в диапазоне частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Анализ и обработку полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения анализа данных ИК-Фурье спектров Thermo Scientific OMNIC Anywhere. К полученным спектрам исследуемых образцов применяли опцию программного обеспечения «продвинутая НПВО-коррекция». Спектр НПВО аналогичен обычному спектру поглощения, за исключением интенсивностей полос на более длинных волнах [8].

При исследованиях методом термостимулированной деполяризации использовали круглые образцы полимерного материала (диаметром $0,5\text{ см}^2$), по-

лученные на установке для определения показателя текучести расплава термопластов ПТР-ЛАБ-02. Концентрация модификатора в полиамиде 6 составляла 0,1 % мас. SiC.

Для оценки зарядового состояния полимерных образцов применяли установку для измерения термостимулированных токов (ТСТ) ST1 производства ОДО «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь). Полученные спектры представляют собой зависимость величины тока от температуры $TCT = f(T)$.

Результаты и их обсуждение. В полученных ИК-спектрах всех образцов (рис. 1) можно наблюдать несколько схожих полос поглощения, характерных для конкретных функциональных групп.

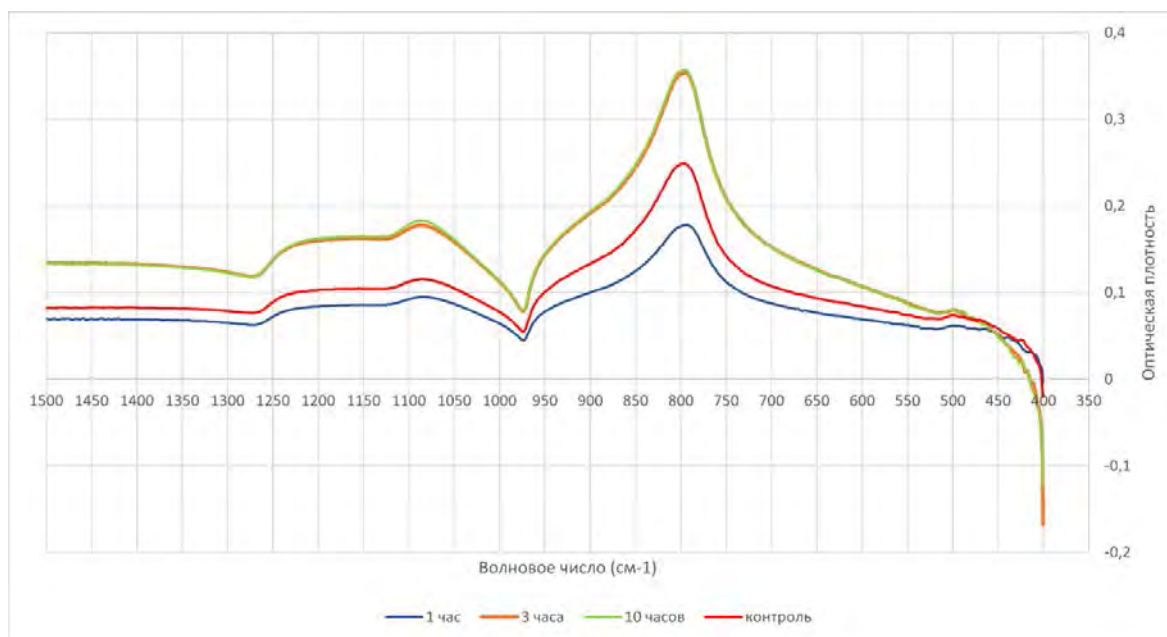


Рис. 1. ИК-спектры контрольного и термообработанных опытных образцов частиц SiC

Появление наиболее выраженной полосы поглощения с пиком волнового числа 796 см^{-1} соответствует валентным колебаниям кремнийорганических соединений, а именно связей Si-C. Возможна следующая идентификация полос поглощения в спектре нанодисперсного SiC: 973 см^{-1} (валентное колебание связей O-O / деформационное колебание связей Si-H / валентное колебание связей Si-F / ион SiO_4^{-2}); 1085 см^{-1} (валентное колебание связей C-O / валентное колебание связей Si-O / ион SiO_4^{-2} / деформационное колебание связей Si-H); $1129\text{--}1136 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание связей C-O); $1271\text{--}1272 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание связей C-O).

Область с более высокими значениями волновых чисел ($2550\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) связана с колебаниями растяжения, такими как S-H, C-H, N-H и O-H, тогда как полосы поглощения, отвечающие колебаниям изгиба углеродного скелета, относительно мало интенсивны и проявляются в области $1100\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, что связано с валентными колебаниями C-C связей.

Термическое воздействие на наночастицы приводит к перестройке их структуры. Постепенное повышение температуры обуславливает выход из октаэдрического слоя молекул воды, образовавшихся при взаимодействии гидроксидов. Это приводит к формированию в структуре частицы областей с силь-

ными механическими напряжениями октаэдрического слоя и сопровождается разворотами тетраэдров. При дальнейших изменениях в октаэдрической сетке развороты тетраэдров не способны скомпенсировать несоответствие тетраэдрической и октаэдрической сеток. Кристаллическая структура разрушается с образованием активных низкоразмерных фрагментов [9].

На основании этого, полосы поглощения в области $3650...3200\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям гидроксильных группы, в частности О-Н связей, с увеличением времени экспозиции термообработки образцов (от 1 до 10 ч) теряют свою интенсивность и угасают, что соответствует удалению молекул воды из объема модификатора.

На ТСТ-спектре контрольного образца (рис. 2, а) наблюдается наличие двух пиковых областей при 24 °C и 210 °C .

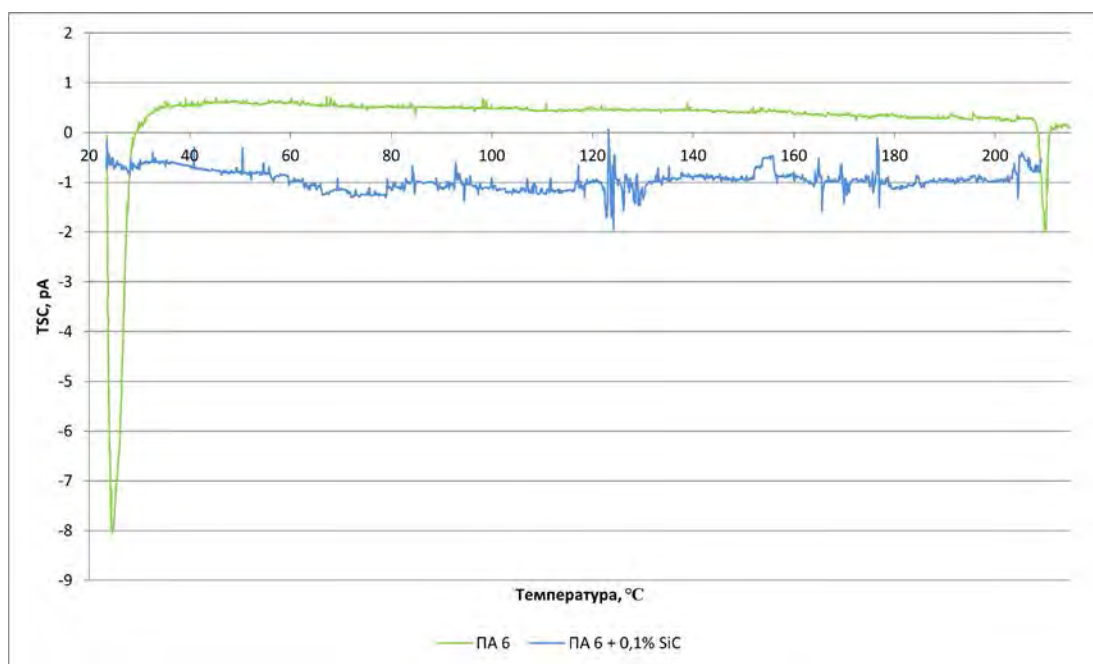


Рис. 2. ТСТ-спектры полимерных образцов: а – контрольный – ПА 6; б – опытный – ПА 6 + 0,1 % масс. SiC

Наличие первого пика, предположительно, связано с удалением влаги, содержащейся в полимерной матрице вследствие адсорбции из окружающей среды, либо обусловлено высвобождением носителей заряда из структурных ловушек. Наличие второго пика может быть связано с появлением дополнительных носителей заряда вследствие протекания процесса плавления полимера в данной области температур.

Добавление в полимерную матрицу наноразмерных частиц карбида кремния приводит к заметному изменению ТСТ-спектра (рис. 2, б) в изучаемом диапазоне температур. В спектре появляются дополнительные пики термостимулированных токов в области температур 123 °C , 155 °C , 205 °C . Появление дополнительных пиков в спектре ТСТ, очевидно, свидетельствует об образовании дополнительных носителей зарядов при добавлении частиц SiC. Это обусловлено процессами взаимодействия наночастиц модификатора с макромолекула-

ми полимера, изменением протекания окислительных процессов в модифицированных полимерных образцах.

Различия в интенсивности ТСТ-спектров контрольного и модифицированных полимерных образцов может указывать на влияние наноразмерных частиц SiC на электрофизические свойства полимерной матрицы. Механизмом, объясняющим модифицирующее действие данных частиц, является образование лабильной сетки физических связей в матрице полимера между частицами модификатора и молекулами полимера.

ИК-спектроскопические исследования и данные, полученные при электро-термическом анализе подтверждают факт изменения структуры исследуемых материалов. Изменение зарядового состояния полимерных матриц при допинговых концентрациях наноразмерных частиц SiC может быть эффективно использовано для повышения триботехнических параметров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и результаты исследования наноразмерных частиц кобальта / М. Е. Колпаков [и др.] // Вест. Казан. технол. ун-та. – 2008. – № 6. – С. 311–317.
2. Физико-химические свойства наночастиц гидроксидов и оксидов железа, полученных химическим и электрохимическим способами / Е. В. Петрова [и др.] // Вест. Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 6. – С. 24–32.
3. **Ваганов, В. Е.** Углеродсодержащие композиты на основе металлов / В. Е. Ваганов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 10. – С. 21–28.
4. **Повшок, Т. О.** Зарядовая активность содержащих кремний наноразмерных частиц, предназначенных для модифицирования полимерных матриц / Т. О. Повшок, С. А. Ядыкин // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: материалы респуб. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов, Минск, 24 ноября 2023 г.: в 2 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: А. М. Маляревич (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2023. – Ч. 1. – С. 64–67.
5. Атомно-силовая микроскопия в исследовании наноразмерных частиц / Т. А. Ларичев [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 77–80.
6. **Повшок, Т. О.** Исследование зарядового состояния полимерных композиционных материалов, полученных методом SLA 3D-печати / Т. О. Повшок, Е. И. Эйсымонт // Инновационные материалы и технологии – 2023 = ИМТ-2023: материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 21–23 марта 2023 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2023. – С. 337–340.
7. **Егоров, Н. Б.** Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: метод. указания / Н. Б. Егоров, В. В. Шагалов. – Томск: ТПУ, 2012. – 20 с.
8. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пособие / Т. Н. Носенко [и др.] – Санкт-Петербург: ун-т ИТМО, 2021. – 173 с.
9. **Авдейчик, С. В.** Функциональные композиционные материалы на основе высоковязких полимерных матриц и наномодификаторов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / С. В. Авдейчик. – Полоцк. гос. ун-т. – Новополоцк, 2004. – 25 с.

Контакты:

tatyanapovshok@mail.ru (Повшок Татьяна Олеговна);

ovchin_1967@mail.ru (Овчинников Евгений Витальевич);

yadykin.sergey@gmail.com (Ядыкин Сергей Александрович).