

**МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМИ
НАНОФАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

**Овчинников Е.В.¹, Хвисевич В.М.², Григорьева Т.Ф.³,
Эйсымонт Е.И.¹, Пинчук Т.И.⁴, Веремейчик А.И.², Кузнецова Е.В.¹**

- 1) Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Республика Беларусь
- 2) Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь
- 3) Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
- 4) Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, г. Минск, Республика Беларусь

Механическая активация (МА) – это хорошо известный с доисторических времен метод, когда во время измельчения различного типа материалов могли случайно возникнуть физико-химические реакции, например, при обработке такого природного материала, как кремень, при производстве из него изделий для переработки продукции растительного и животного сырья, производства различного типа оружия. В дальнейшем данный материал, как и технология воздействия на него, нашли активное применение при производстве первых огнестрельных вооружений и, в частности, ружей и пистолетов.

Первые записи о систематических исследованиях механохимии были зарегистрированы Спринг и Леа в конце XIX века. Тем не менее, Оствальд ввел вперые термин «механохимия», чему была посвящена научная работа, вышедшая в 1919 г. Механическая активация обычно проводится на различных типах мельниц. Первыми прототипами мельниц была ступа и пестик, которые изготавливались из различного типа материалов исходя из требований твердости к измельчаемому материалу. Во времена промышленной революции процесс измельчения твердых пород значительно облегчился благодаря изобретению привода паровой машины (после 1850 г.), таким образом появились шаровые или вальцовые мельницы. Вертикальные валковые мельницы были созданы между 1900 и 1920 г.г., а в середине XX века появились автогенные и полусамозмельченные мельницы. Первая истирательная мельница была изобретена Сегвари примерно в 1930 году. Она представляла собой низкоскоростную вертикальную мельницу с мешалкой. Высокоскоростная мельница с мешалкой была представлена примерно в 1990 году. Для описания процессов, происходящих при измельчении твердых тел, Тиссен предложил модель «магма-плазма» (Thiessen и др., 1967). Согласно этой теории многие процессы возбуждения возникают из-за механической энергии, характеризующейся разными временами релаксации (Baláz, 2008). Суть данного наиболее распространенного метода заключается в рассмотрении действия одиночного удара о твердую поверхность. В зависимости от энергетического воздействия при ударе

возможно протекание следующих процессов: экзоэмиссия электронов; образование микроочага плазмы, вызванного повышением температуры в точке удара; искажение структуры поверхности.

В настоящее время существует достаточно количество моделей в области механохимии, например, Ткацова и Балаз из Словакии, Болдырева из России, Gock из Германии (Gock, Kutter, 1998), Опочки и Юхас из Венгрии (Juhász and Oroszky, 1990), Сенна из Японии (Сенна, 2017), Кумар из Индии (Кумар и др., 2010), Такач и Сурьянараяна из США (Такач, 2013; Сурьянараяна, 2001).

Механическая активация и механическое легирование являются основными методами для создания дополнительной высокой добавленной стоимости при производстве композиционных материалов из различных веществ. Данный метод является экологически безвредным и относится к «зеленым» технологиям, позволяя в большинстве случаев заменить активацию материалов с применением вредных растворителей. Многочисленные статьи и обзоры, посвященные вопросам механохимии [1–5], в большинстве своем сосредоточены на изложении материала по диспергированию веществ, однако фактически не затрагивают фазовое превращение твердого материала, которое сильно зависит от технологии и конструкции применяемого оборудования. Более того, обстоятельства связанные со структурными превращениями являются ключевыми, которые можно использовать для управления механохимическими реакциями, чтобы реализовать потенциал метода по сознательному созданию дизайна получаемого продукта, т.е. осуществлению инженерии частиц [6].

Модифицирование высокомолекулярных соединений и многотоннажно выпускаемых полимерных материалов различными видами механоактивированных частиц, в том числе содержащих нанофазы и наноструктуры, представляет значительный интерес как в научных целях, так и для применения в промышленности. Это связано с высокими параметрами физико-механических свойств, достигаемыми при низкой концентрации модификатора. Улучшения свойств может затрагивать как структурные (степень кристалличности и т.п.), так и функциональные свойства (например, тепло- и электропроводность).

Механоактивированные нанокompозиты могут содержать как неорганические или органические наполнители, размер которых по крайней мере в одном измерении находится в нанометровом диапазоне. Механоактивированные наноразмерные частицы могут формироваться в процессе получения композиционного материала или вводиться в полимеры в виде предварительно сформированных частиц. Механоактивированный нанонаполнитель *in situ* может быть получен в результате реакций органического или неорганического сырья, дисперсных наполнителей, средний размер частиц которых может находиться в микронном диапазоне (например, расслоение слоистых силикатов). Как традиционные наполнители и армирующие материалы, механоактивированные наночастицы могут быть сгруппированы по их форме и, следовательно, соотношению сторон (отношение длины к толщине). Соответственно, данные частицы могут иметь сферическую (шаровидную), пластинчатую (дискообразную) и волокнистую (трубчатую, игольчатую) форму.

Эффективность модифицирующего действия «механоактивированных» полимеров связана с размером наполнителя и взаимодействием на границе

наполнитель-матрица. В эффекте действия механоактивированного наполнителя на полимерную матрицу выделить два аспекта: (I) вероятность возникновения дефектов, вызывающих преждевременный отказ полимерного изделия при эксплуатации, уменьшается с уменьшением размера механоактивированных твердых частиц тел и (II) зависимость природы происхождения механоактивированной частицы от природы модифицируемого полимера; в ряде работ показано, что нанометровые частицы одинаковой природы с модифицируемой матрицей ведут себя как идеальные кристаллы и их физико-механические характеристики приближаются к теоретически рассчитанным параметрам.

Проведены исследования морфологии композиционных материалов, модифицированных механоактивированными наночастицами методом оптической и растровой микроскопии, согласно которых возможно предположить, что возрастание значений дисперсности механоактивированных частиц приводит к увеличению модифицирующего действия в полимерной, полимер-олигомерной и олигомерной матрице.

На рисунках 1, 2 представлены изображения морфологии композиционных частиц, полученных механосовмещением оксида кремния с одноосновными кислотами (теариновая и лауриновая кислота).

При механоактивации неорганических и органических дисперсных систем образуются наноразмерные частицы, свойства которых будут отличаться от свойств объемных веществ, образующих данные частицы.

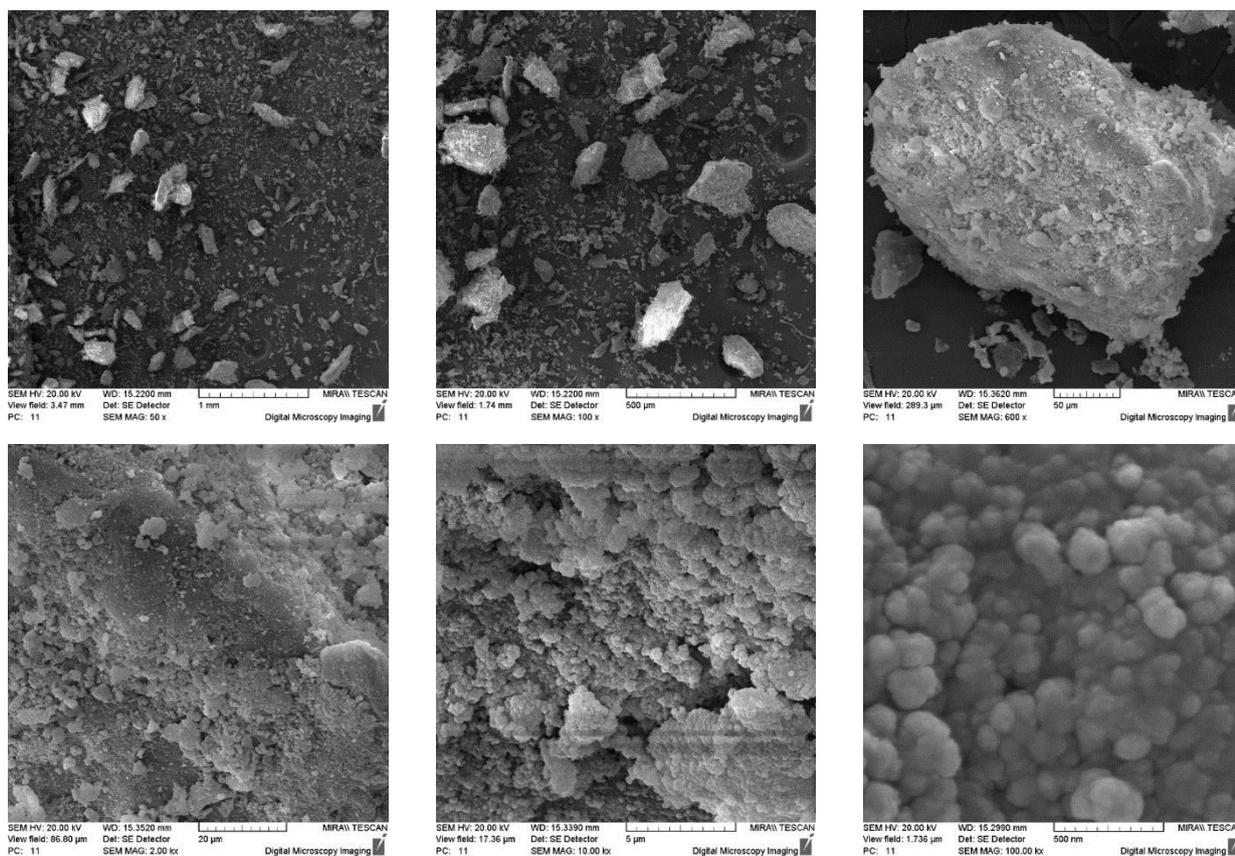


Рисунок 1 – Морфология нанодисперсных механоактивированных частиц SiO_2 (80 % мас.)+стеариновая кислота (20 % мас.) в течение 60 с при 60 г

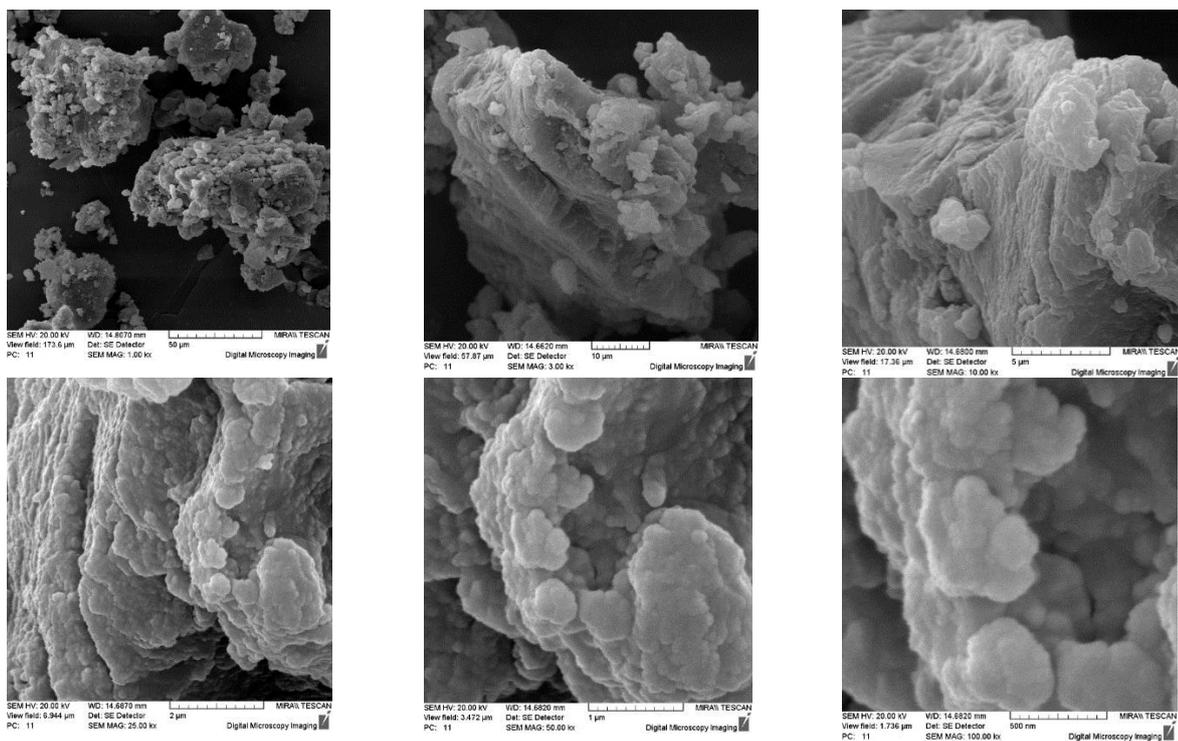


Рисунок 2 – Морфология нанодисперсных механоактивированных частиц SiO_2 (80 % мас.)+лауриновая кислота (20 % мас.) в течение 60 с при 60 г

Наблюдается увеличение удельной поверхности данных частиц при проведении механоактивации. Возможно ожидать высокой модифицирующей активности данных веществ при введении данных частиц в полимерную матрицу различной природы.

Данный эффект обусловлен высокими энергетическими состояниями механоактивированных частиц, находящимися в высокодисперсном состоянии. В структуре модифицированной полимерной матрицы в общем случае (термопластичной, реактопластичной) наблюдается распределение кластерных структур различного строения. Независимо от структуры МА частиц и их активности в общем случае наблюдается агрегация данных низкоразмерных объектов в ряде случаев с образованием структур микронного размера. В большинстве случаев образованные структуры в объеме полимера являются пластинчатыми, вискерными, глобулярными. Необходимо отметить, что применение инкапсулированных в полимерную оболочку механоактивированных частиц позволяет снизить резкую границу раздела между модифицируемой полимерной матрицей и механоактивированным модификатором. Предложена физическая модель формирования механоактивированных частиц на основе образования зарядовых активных центров при совместном диспергировании неорганических и органических компонентов. Установлено, что с увеличением количества активных центров на ядре механоактивированной частицы происходит возрастание активности образованной МА частицы. Увеличение значений активности механоактивированной частицы приводит к большему модифицирующему эффекту при введении данных объектов в полимерную матрицу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Механоактивированные композиционные материалы на полимерной основе / Е. В. Овчинников, [и др.] // Natural and synthetic polymers for medical and technical purposes: тезисы докладов междунар. науч. конф., Минск, 27 – 29 апреля 2022 г. – Минск: Издательство Вита, 2022. – С. 201–205.

2. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии / Т. Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 214–220.

3. Овчинников, Е. В. Физико-механические характеристики углеродных волокон, модифицированных поверхностно-активными веществами / Е. В. Овчинников // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2019. – № 3 (66). – С. 38–47.

4. Ворсина, И. А. [и др.] Структурные особенности механоактивированной системы «полиамид ПА-6 и силикат» // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2013. – № 3 (158). – С. 6–11.

5. Физические основы модифицирования полимеров допинговыми добавками слоистых минералов / Г. А. Кузнецова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2002. – № 4. – С. 54–58.

6. Механоактивированные наполнители для полимерных нанокомпозитов на основе регенерированных термопластов / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Веснік ГрДУ, сер. 6. - 2011. - № 1 (116). - С. 25-28.

УДК 621.793:66.088

МОРФОЛОГИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕФРАКТОРНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Овчинников Е.В.¹, Чекан Н.М.², Хвисевич В.М.³,
Акула И.П.², Веремейчик А.И.³**

1) Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Республика Беларусь

2) Физико-технический институт НАН Республики Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь

3) Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь

Применение плазмохимических покрытий, получаемых по различным технологиям формирования, позволяет существенно увеличить эксплуатационный ресурс металлообрабатывающего инструмента, различных пар трения: металл-металл, металл-полимер, металл-керамика, керамика-керамика и т.д. В последнее время широкое применение находят плазмохимические нанокомпози-