

УДК 533.924:544.2
EDN: PGWEII

PACS: 61.46.+w



Влияние наночастиц оксида олова, синтезированных в жидкофазном плазменном разряде на механические свойства пленок из дисперсно-армированного композиционного материала

О. А. Бутусова, Н. А. Булычев

Исследованы механические свойства тонких пленок из сополимера этилена и винилацетата, наполненного специально синтезированными наночастицами оксида олова. Наночастицы оксида олова, синтезированные в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации, имеют размер 50–60 нм, а при последующем ультразвуковом воздействии размер частиц снижается до 30–40 нм. С использованием этих двух видов наночастиц (до и после ультразвукового воздействия) получены и исследованы образцы пленок из композиционных материалов. Проведены физико-механические испытания пленки из композиционного материала с различным содержанием наночастиц оксида олова: 1 и 3 % масс. Получены данные о значениях модуля упругости, коэффициента Пуассона, предела пропорциональности, модуля сдвига, предела текучести, предела прочности и предельной деформации. Результаты механических испытаний показывают, что ультразвуковая обработка наночастиц оксида олова перед их импрегнированием в полимерную матрицу положительно влияет на физико-механические свойства пленок из исследованного композиционного материала.

Ключевые слова: наночастицы, оксид олова, композиционные материалы, плазма.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-3-86-92

Введение

В современном мире мембраны и мембранное оборудование используется во множестве различных сфер: разделение газов, очистка питьевой воды, очистка стоков, разделение различных водных или вододисперсионных сред, регенерация ценных химических компонентов/водных ресурсов, получение но-

вых продуктов и т. д. Исходя из этого, создание новых образцов полимерных композиционных материалов, из которых можно было бы изготавливать мембранные элементы, является крайне актуальным.

При использовании в качестве наполнителей наночастиц на основе металлов и керамики и органических полимеров в качестве матрицы необходимо учитывать крайне слабую адгезию наночастиц к материалу полимерной матрицы, что обусловлено химической инертностью поверхности наночастиц. Очевидно, что при отсутствии химического взаимодействия компонентов композиционного материала будет достигнут довольно низкий уровень прочности межфазного взаимодействия на границе раздела наночастицы-матрица, и это будет отрицательно влиять на физико-механические характеристики всего получаемого материала [1–5]. Особенно явно этот эффект проявляется при исследовании

Бутусова Ольга Анатольевна, инженер.

E-mail: gxtl@mail.ru

Булычев Николай Алексеевич, зав. кафедрой, д.х.н.

E-mail: nbulychhev@mail.ru

Московский авиационный институт

(Национальный исследовательский университет).

Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4.

Статья поступила в редакцию 26.03.2024

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 22.04.2024

Шифр научной специальности: 1.1.8

© Бутусова О. А., Булычев Н. А., 2024

пленок из такого композиционного материала, где особенно важно упрочнение за счет импрегнированных включений.

В связи с изложенным, важной фундаментальной задачей является разработка подходов к созданию композиционных материалов на основе специально синтезированных дисперсных систем наночастиц с использованием полимеров различного химического состава, пригодных для применения в качестве мембранных материалов, исследование принципов их формирования и свойств, в том числе с использованием ультразвуковой кавитации, а также создание композиционных материалов с заданными физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

Наночастицы оксида олова SnO_2 благодаря ряду уникальных физико-химических характеристик поверхности активно используются в составе дисперсно-армированных органо-неорганических композитов [6]. Поэтому в данной работе специально синтезированные в жидкофазном плазменном разряде образцы наночастиц оксида олова были использованы для получения пленок из наполненных полимеров и было оценено влияние наночастиц на механические свойства полученного материала.

Материалы и методы

Образцы наночастиц оксида олова были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации, как описано ранее в предыдущих работах [7–9]. В качестве электродов использовали проволоку из олова (99,99 %) диаметром 2 мм. Синтез проводился в дистиллированной воде. После синтеза часть суспензии наночастиц осаждали в центрифуге при 6000 об/мин в течение 10 мин, затем сушили в вакууме при 150 °С. Другую часть анализировали в виде суспензии. Размер частиц и значение ξ -потенциала определяли на приборе Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания) и приборе Photocor Compact (Photocor, Россия). Образцы композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Supra 40-30-87 (Carl Zeiss, ФРГ).

Для создания композитов с гомогенным распределением наночастиц использовали растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве с помощью лабораторных смесительных валльцев с подогревом [10]. В качестве полимерной матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом. Содержание винилацетата в сополимере составляло 28 %, показатель текучести расплава 25 г/10 мин. Механические и динамические испытания образцов были проведены на приборах Zwick/Roel Z010 TC-FR010TH и DMA 242C (Netzsch-Gerätebau GmbH, ФРГ).

Результаты и обсуждение

Перед применением синтезированных наночастиц SnO_2 для изготовления композиционных материалов на их основе наночастицы в виде разбавленных водных суспензий были исследованы методом динамического рассеяния света. Было показано, что синтезированные частицы имеют пик распределения в области 50–60 нм, разброс по размерам находится в пределах 30–80 нм. При обработке суспензии в ультразвуковом поле в течение 2 минут при удельной мощности 1 Вт/см³ и частоте 40 кГц агломераты частиц распадаются и пик распределения смещается в область 30–40 нм, при этом разброс составляет 25–55 нм.

С использованием синтезированных таким образом двух видов наночастиц оксида олова (до и после ультразвукового воздействия) были получены образцы полимерных композиционных материалов [10]. Для физико-механических испытаний затем были получены образцы пленок из композиционного материала с различным содержанием наночастиц оксида олова: 1 и 3 % относительно массы образца. Такая концентрация была выбрана исходя из результатов исследований пленок из композиционного материала на основе наночастиц оксида титана, где наилучшие результаты исследований физико-механических свойств образцов были получены для концентраций наночастиц 2–3 % [11]. Для сравнения были получены и исследованы 4 образца полимерной пленки с наночастицами, при этом наночастицы использовались без обработки ультразвуком и после обработки ультразвуком.

Результаты испытаний на растяжение образцов пленок с наночастицами представлены на рисунке 1.

Из данных рисунка 1 можно видеть, что образцы 2 и 4, полученные на основе наночастиц после предварительной обработки ультразвуком демонстрируют повышенные зна-

чения приложенной нагрузки при одинаковом значении растяжения по сравнению с образцами с наночастицами без ультразвукового воздействия. Результаты испытаний на предел прочности и предельную деформацию при растяжении образцов пленок с наночастицами представлены на рисунке 2.

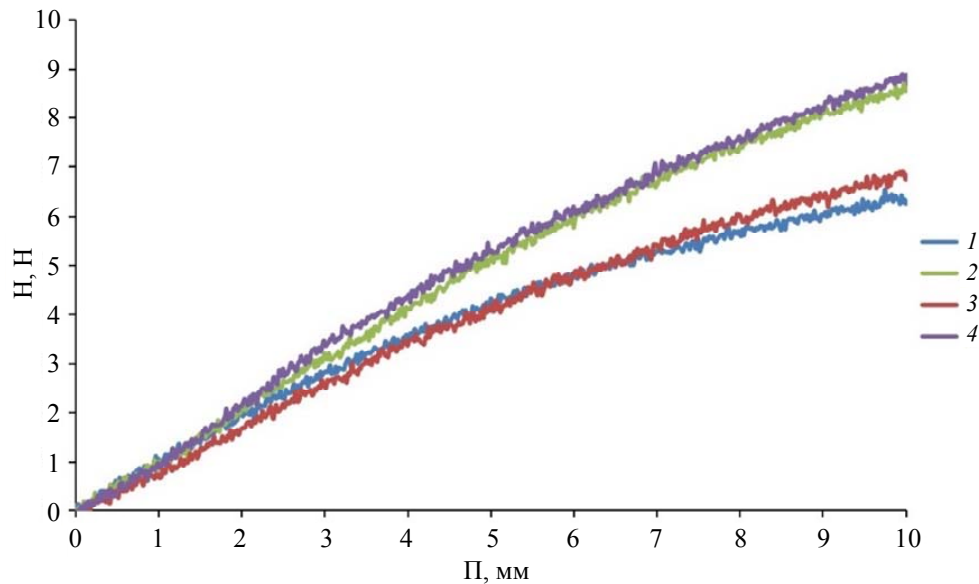


Рис. 1. Результаты испытаний на растяжение образцов пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата, полученных с разными концентрациями наночастиц до и после ультразвукового воздействия (1 – концентрация наночастиц 1 % масс., без ультразвукового воздействия, 2 – концентрация наночастиц 1 % масс., после ультразвукового воздействия, 3 – концентрация наночастиц 3 % масс., без ультразвукового воздействия, 4 – концентрация наночастиц 3 % масс., после ультразвукового воздействия). H – нагрузка в ньютонах, Π – перемещение в мм

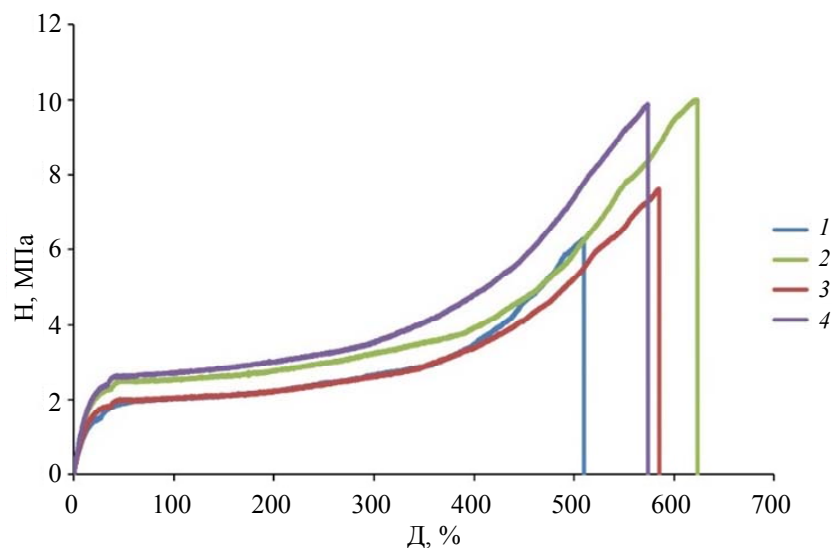


Рис. 2. Результаты испытаний на предел прочности и предельную деформацию при растяжении образцов пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата, полученных с разными концентрациями наночастиц до и после ультразвукового воздействия (1 – концентрация наночастиц 1 % масс., без ультразвукового воздействия, 2 – концентрация наночастиц 1 % масс., после ультразвукового воздействия, 3 – концентрация наночастиц 3 % масс., без ультразвукового воздействия, 4 – концентрация наночастиц 3 % масс., после ультразвукового воздействия). H – напряжение в МПа, D – деформация в %

Рисунок 1 представляет собой диаграмму зависимости нагрузки от перемещения и соответствует участку зависимости на рисунке 2 до деформаций порядка 10 %. Из рисунка 1 можно видеть, что начальный участок характеризуется зависимостью, близкой к линейной. По данным физико-механических испытаний в первую очередь интерес представляют жесткостные характеристики материала. Модуль упругости (E , МПа) может быть найден из рисунка 1 как тангенс угла наклона начального линейного участка диаграммы (рис. 3). Также данная величина может быть найдена при помощи программного обеспечения испытательной машины, на которой проводились испытания материалов. При этом, как было показано в ряде исследований, применение плазмохимических методов и специально адаптированных методов генерации плазмы позволяет получать металлические и керамические материалы с уникальными свойствами для разных приложений, включая области высоких плотностей энергии, высо-

ких скоростей и высокотемпературной плазмы [12–18].

Найденные значения модуля упругости составляют: образец 1 – 14,97 МПа, образец 2 – 16,49 МПа, образец 3 – 14,83 МПа, образец 4 – 18,81 МПа. Из полученных данных видно, что образцы 2 и 4, полученные на основе наночастиц, подвергнутых предварительному ультразвуковому воздействию перед включением в полимерные матрицы, демонстрируют повышенные значения модуля упругости по сравнению с образцами 1 и 3, в которые вводились наночастицы без ультразвукового воздействия. При этом интересно отметить, что концентрация наночастиц оказывает заметное влияние на значения модуля упругости образцов, полученных с наночастицами, обработанными в поле ультразвука (сравним образцы 2 и 4), тогда как для образцов, полученных с наночастицами, не обработанными в поле ультразвука разница в значениях модуля упругости практически отсутствует (сравним образцы 1 и 3).

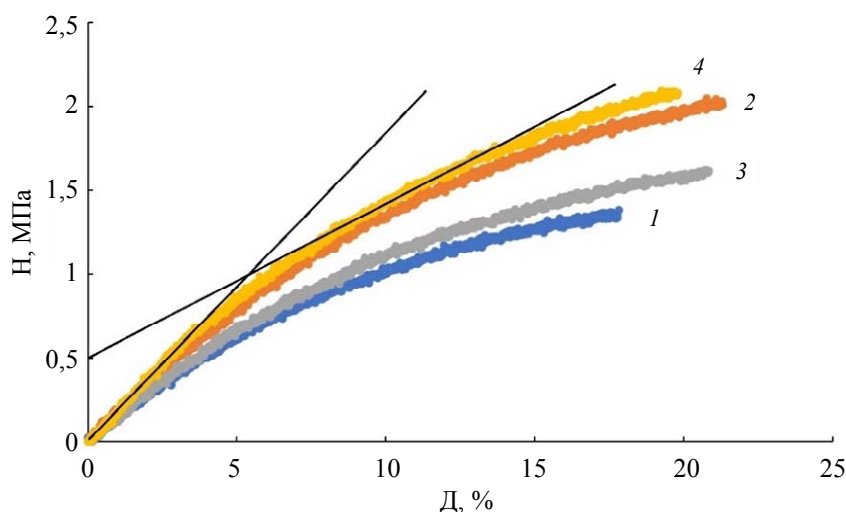


Рис. 3. Начальный участок зависимостей напряжение-деформация для образцов пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата, полученных с разными концентрациями наночастиц до и после ультразвукового воздействия (1 – концентрация наночастиц 1 % масс., без ультразвукового воздействия, 2 – концентрация наночастиц 1 % масс., после ультразвукового воздействия, 3 – концентрация наночастиц 3 % масс., без ультразвукового воздействия, 4 – концентрация наночастиц 3 % масс., после ультразвукового воздействия). H – напряжение в МПа, D – деформация в %

Из рисунков 2 и 4 возможно также определить прочностные характеристики материалов. Предел пропорциональности σ – это максимальное механическое напряжение, при котором выполняется закон Гука, то есть деформация тела прямо пропорциональна при-

ложенному напряжению. Для экспериментального определения данной величины зачастую бывает удобнее пользоваться величиной условного предела пропорциональности – это напряжение, при котором тангенс угла наклона касательной к диаграмме растя-

жения в 1,5 раза больше тангенса угла наклона линейного участка этой диаграммы (показано на рис. 3).

Найденные значения предела пропорциональности составляют: образец 1 – 0,92 МПа, образец 2 – 1,26 МПа, образец 3 – 1,07 МПа, образец 4 – 1,35 МПа. Эти результаты показывают, что, как и в случае модуля упругости, значения предела пропорциональности оказываются больше для образцов 2 и 4, т. е. для пленок, полученных с наночастицами, предварительно обработанными в поле ультразвука.

Важной характеристикой механических свойств полученных пленок является коэффициент Пуассона (ν), т. е. отношение поперечных деформаций на линейном участке к аналогичным продольным. Для установления значений коэффициента Пуассона были проведены дополнительные эксперименты. Ввиду малой жесткости материала величины поперечной деформации для расчета коэффициента Пуассона достоверно были определены с помощью экстензометра.

Значения коэффициента Пуассона для исследуемого материала составляют: образец 1 – $\nu = 0,28$, образец 2 – $\nu = 0,32$, образец 3 –

$\nu = 0,29$, образец 4 – $\nu = 0,35$. Из полученных данных видно, что разброс значений коэффициентов Пуассона исследуемых материалов невелик. Значения ν 0,25–0,4 типичны для большинства тонкопленочных материалов из аморфных полимеров.

При наличии значений модуля упругости и коэффициента Пуассона для изотропного материала может быть рассчитан модуль сдвига материала по формуле:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Вычисленные значения модуля сдвига материала составляют: образец 1 – $G = 5,85$ МПа, образец 2 – $G = 6,25$ МПа, образец 3 – $G = 5,75$ МПа, образец 4 – $G = 6,97$ МПа.

Из рисунка 2 видно, что у исследуемого материала есть ярко выраженная зона текучести. Соответственно может быть определен предел текучести (σ_t) как механическая характеристика материала, характеризующая напряжение, при котором пластические деформации продолжают расти без увеличения нагрузки (рис. 4).

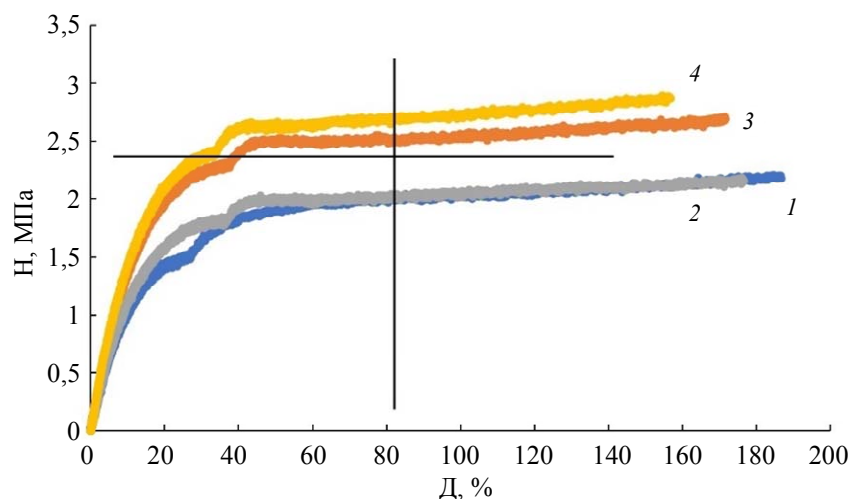


Рис. 4. Участок с зоной текучести зависимостей напряжение-деформация для образцов пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата, полученных с разными концентрациями наночастиц до и после ультразвукового воздействия (1 – концентрация наночастиц 1 % масс., без ультразвукового воздействия, 2 – концентрация наночастиц 1 % масс., после ультразвукового воздействия, 3 – концентрация наночастиц 3 % масс., без ультразвукового воздействия, 4 – концентрация наночастиц 3 % масс., после ультразвукового воздействия). H – напряжение в МПа, D – деформация в %

Значения предела текучести для исследуемого материала составляют: образец 1 – $\sigma_t = 1,9$ МПа, образец 2 – $\sigma_t = 2$ МПа, образец 3 – $\sigma_t = 2,5$ МПа, образец 4 – $\sigma_t = 2,7$ МПа.

В этих результатах обращает на себя внимание тот факт, что ультразвуковое воздействие практически не сказывается на значениях предела текучести материала, однако увеличение

концентрации наночастиц в композиционном материале способствует повышению предела текучести. Поэтому в дальнейших работах внимание будет уделено влиянию концентрации частиц на свойства.

Из результатов механических испытаний были установлены значения предела прочности и предельной деформации для образцов пленок композиционного материала и показано, что для образцов с наночастицами, предварительно обработанными ультразвуком разрушение материала происходит при значениях приложенного напряжения и относительного удлинения выше на 15–20 % по сравнению с необработанными наночастицами.

Заключение

В результате проведенных исследований синтезированы наночастицы оксида олова с размером 50–60 нм, а при ультразвуковом воздействии с размером 30–40 нм и использованы для получения композиционного материала. Из полученного композиционного материала были изготовлены пленки толщиной 100 мкм. Из результатов механических испытаний можно заключить, что ультразвуковое воздействие на наночастицы наполнителя перед их включением в полимерную матрицу положительно сказывается на равномерности их распределения внутри композиционного материала и также положительно влияет на физико-механические свойства пленок из данного композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00540.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sai Krishna S. C., Krishna S. R. P., Murthy B. S. / *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 56. № 3. P. 1120–1128.
2. Nanda T., Singh S. D., Mehta R. / *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2021. Vol. 46. P. 281–329.
3. Khare V., Srivastava S., Kamle S., Kamath G. M. / *Procedia Structural Integrity*. 2019. Vol. 14. P. 215–225.
4. Hapke J., Gehrig F., Huber N., Schulte K., Lilledden E. T. / *Composite Science and Technology*. 2011. Vol. 71. P. 1242–1249.
5. Prabhakar P., Waas A. M. / *Composite Structures*. 2013. Vol. 98. P. 85–92.
6. Lou X. W., Yuan C., Archer L. A. / *Small*. 2007. Vol. 3 № 2. P. 261–265.
7. Bulychev N. A., Kazaryan M. A. / *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2012. Vol. 39. P. 214–220.
8. Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterov E. / *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2010. Vol. 57. № 3. P. 1377–1381.
9. Burkhanov I. S., Chaikov L. L., Bulychev N. A., Kazaryan M. A., Krasovskii V. I. / *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2014. Vol. 41. P. 297–304.
10. Bulychev N. A., Mikhaylov Yu. G. / *RENSIT*. 2023. Vol. 15. № 2. P. 161–168.
11. Bulychev N. A., Kolesnik S. A. / *IOP Conf. Proc.* 2022. Vol. 2231. P. 012012.
12. Kuzenov V. V., Ryzhkov S. V. / *Fusion Science and Technology*. 2023. Vol. 79. P. 399–406.
13. Varaksin A. Yu., Ryzhkov S. V. / *Symmetry*. 2022. Vol. 14. № 10. P. 2016.
14. Kuzenov V. V., Ryzhkov S. V., Varaksin A. Yu. / *Mathematics*. 2022. Vol. 10. P. 2130.
15. Ryzhkov S. V. / *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. № 21. P. 6658.
16. Kuzenov V. V., Ryzhkov S. V., Varaksin A. Yu. / *Aerospace*. 2023. Vol. 10. P. 662.
17. Кузенов В. В., Рыжков С. В. / *ТБТ*. 2021. Т. 59. № 4. С. 492–501.
18. Varaksin A. Yu., Ryzhkov S. V. / *Mathematics*. 2023. Vol. 11. P. 3290.

Effect of tin oxide nanoparticles synthesized in liquid-phase plasma discharge on the mechanical properties of dispersed reinforced composite material films

O. A. Butusova and N. A. Bulychev

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe shosse, Moscow, 125993, Russia

Received 26.03.2024; revised 15.04.2024; accepted 22.04.2024

In this work, the mechanical properties of thin films of filled ethylene-vinyl acetate copolymer and specially synthesized tin oxide nanoparticles were studied. Tin oxide nanoparticles synthesized in a plasma discharge under the treatment with ultrasonic cavitation have a size of 50–60 nm, and under ultrasonic treatment the particle size is 30–40 nm. Using these two types of nanoparticles (before and after ultrasonic treatment), samples of films made of composite materials were obtained and studied. The results of studies of fractures of films obtained at liquid nitrogen temperature using scanning electron microscopy show that the structure of the material is quite integral, there are no visible large defects or cavities. Physical and mechanical tests were carried out on a film made of a composite material with different contents of tin oxide nanoparticles: 1 and 3 wt %. Data on the values of the elastic modulus, Poisson's ratio, proportionality limit, shear modulus, yield strength, ultimate strength and ultimate deformation were obtained. The results of mechanical tests show that ultrasonic treatment of tin oxide nanoparticles before their impregnation into a polymer matrix has a positive effect on the physical and mechanical properties of films made from the studied composite material.

Keywords: nanoparticles, tin oxide, composite materials, plasma.

REFERENCES

1. Sai Krishna S. C., Krishna S. R. P. and Murthy B. S., *Materials Today: Proceedings* **56** (3), 1120–1128 (2022).
2. Nanda T., Singh S. D. and Mehta R., *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **46**, 281–329 (2021).
3. Khare V., Srivastava S., Kamle S. and Kamath G. M., *Procedia Structural Integrity* **14**, 215–225 (2019).
4. Hapke J., Gehrig F., Huber N., Schulte K. and Lilleodden E. T., *Composite Science and Technology* **71**, 1242–1249 (2011).
5. Prabhakar P. and Waas A. M., *Composite Structures* **98**, 85–92 (2013).
6. Lou X. W., Yuan C. and Archer L. A., *Small* **3** (2), 261–265 (2007).
7. Bulychev N. A. and Kazaryan M. A., *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **39**, 214–220 (2012).
8. Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N. and Kisterev E., *IEEE Transactions on Nuclear Science* **57** (3), 1377–1381 (2010).
9. Burkhanov I. S., Chaikov L. L., Bulychev N. A., Kazaryan M. A. and Krasovskii V. I., *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **41**, 297–304 (2014).
10. Bulychev N. A. and Mikhaylov Yu. G., *RENSIT* **15** (2), 161–168 (2023).
11. Bulychev N. A. and Kolesnik S. A., *IOP Conf. Proc.* **2231**, 012012 (2022).
12. Kuzenov V. V. and Ryzhkov S. V., *Fusion Science and Technology* **79**, 399–406 (2023).
13. Varaksin A. Yu. and Ryzhkov S. V., *Symmetry* **14** (10), 2016 (2022).
14. Kuzenov V. V., Ryzhkov S. V. and Varaksin A. Yu., *Mathematics* **10**, 2130 (2022).
15. Ryzhkov S. V., *Applied Sciences* **13** (21), 6658 (2023).
16. Kuzenov V. V., Ryzhkov S. V. and Varaksin A. Yu., *Aerospace* **10**, 662 (2023).
17. Kuzenov V. V. and Ryzhkov S. V., *High Temperature* **60**, S7–S15 (2022).
18. Varaksin A. Yu. and Ryzhkov S. V., *Mathematics* **11**, 3290 (2023).