

05,08

Влияние плотности материала наночастиц на акустические параметры нанокompозитных полимерных материалов

© И.Е. Кузнецова, Б.Д. Зайцев, А.М. Шихабудинов

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН
E-mail: kuziren@yandex.ru

В окончательной редакции 6 апреля 2010 г.

Экспериментально исследовано влияние плотности материала наночастиц, внедряемых в матрицу полиэтилена высокого давления, на продольные модули упругости и коэффициенты вязкости получаемого нанокompозитного материала. Показано, что с увеличением плотности материала наночастиц продольные модули упругости нанокompозитных материалов уменьшаются, а их эффективные коэффициенты вязкости, характеризующие суммарные потери, практически не изменяются. Таким образом, показана возможность целенаправленного изменения акустического импеданса создаваемых нанокompозитных материалов путем использования наночастиц из материалов с различной плотностью.

В настоящее время нанокompозитные материалы на основе матрицы полиэтилена высокого давления с внедренными в нее наночастицами металлов и их соединений привлекают большое внимание исследователей [1,2]. Разработана и постоянно совершенствуется технология получения и формирования вышеуказанных материалов [3,4], исследуются их механические [5–7] и электрофизические свойства [8–11]. Анализ проведенных исследований показал перспективность использования подобных нанокompозитных материалов в акустике при создании различных волноведущих структур [5,12]. Это связано с их низким акустическим импедансом и малым значением диэлектрической проницаемости. Как было показано ранее [6,7], модули упругости и коэффициенты вязкости нанокompозитных полимерных материалов зависят от концентрации наночастиц в полимерной матрице. Эти исследования проводились для наночастиц железа и сульфида кадмия. Однако остался открытым вопрос о влиянии самого материала наночастиц

на акустические свойства разрабатываемых материалов. Проведенный анализ литературы показал, что такие данные отсутствуют.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния материала наночастиц при одной и той же их концентрации в матрице полиэтилена высокого давления на модули упругости и коэффициенты вязкости создаваемого материала.

Как известно, процесс создания нанокompозитных материалов на основе полиэтилена высокого давления состоит из двух этапов [2]. На первом этапе получают нанокompозитный порошкообразный материал с заданным соотношением наночастиц и полиэтилена. При этом можно использовать различные химические методы, описанные в [13–15]. На втором этапе из полученного порошкообразного материала формируется нанокompозитная полимерная пленка или таблетка с заданными геометрическими размерами.

В данной работе для получения порошкообразного нанокompозитного материала использовался метод химического синтеза „класпол“, основанный на термораспаде металлорганических соединений в растворе—расплаве полимера [8,16,17]. В качестве диэлектрической стабилизирующей среды использовался полиэтилен высокого давления типа ПЭВД-10803-020.

Для проведения анализа использовались материалы, основанные на матрице полиэтилена высокого давления с внедренными в нее наночастицами сульфида кадмия, оксида железа и железа [1,2]. Выбор материала наночастиц определялся различием их плотности.

Модули упругости и коэффициенты вязкости нанокompозитных пленок с различной массовой концентрацией вышеуказанных наночастиц определялись при помощи резонаторов на объемных акустических волнах [6,7]. Что касается плотности, то она определялась следующим образом [4]. В результате процесса формования получались образцы в форме таблетки с заданными значениями диаметра и толщины. По известной толщине и диаметру рассчитывался объем образца. Путем взвешивания указанных образцов на аналитических весах измерялась их масса и по известному объему определялась плотность. Оценки показали, что погрешность определения плотности не превышала 1%. Что касается погрешности определения модулей упругости и коэффициентов вязкости, то она составляла $\pm 10\%$. Анализ полученных результатов показал, что продольные модули упругости C_{11}^f и коэффи-

Акустические параметры материалов наночастиц и нанокомпозитных полимерных пленок при различных концентрациях

Тип наночастиц	ρ^n , kg/m ³	ρ^f , kg/m ³	C_{11}^n/C_{66}^n , 10 ¹¹ Pa	C_{11}^f , 10 ⁸ Pa	η_{11}^f , Pa·s	ρ^f/ρ^n
10%						
CdS	4820	1200	0.907/0.15	38.0	19.0	0.249
Fe ₂ O ₃	5250	900	2.21/0.75	22.0	18.0	0.171
Fe	7860	994	2.42/1.12	14.0	19.0	0.126
20%						
CdS	4820	1200	0.907/0.15	32.5	20.0	0.249
Fe ₂ O ₃	5250	1037	2.21/0.75	29.6	18.0	0.198
Fe	7860	994	2.42/1.12	10.2	18.0	0.126

циенты вязкости η_{11}^f , а также поперечные коэффициенты вязкости η_{44}^f полученных нанокомпозитных полимерных материалов практически всегда уменьшаются с ростом концентрации наночастиц [6]. Исключение составляет материал с наночастицами оксида железа. В этом случае величина C_{11}^f уменьшается с ростом концентрации наночастиц, достигает минимума при 15% и затем возрастает. Что касается поперечных модулей упругости C_{44}^f , то их величина немонотонно увеличивается с ростом концентрации наночастиц во всех случаях.

Затем был проведен анализ влияния материала наночастиц на продольные модули упругости и коэффициенты вязкости исследуемых пленок. В таблице приведены значения акустических параметров материала наночастиц и нанокомпозитных материалов с одинаковым значением массового процентного содержания наночастицы 10 и 20%.

Здесь индексы n и f означают принадлежность переменной к материалу наночастиц и к исследуемой пленке соответственно.

Анализ таблицы показал, что с увеличением плотности материала наночастиц средние значения продольных модулей упругости получаемых нанокомпозитных материалов уменьшаются, а коэффициенты вязкости практически не изменяются.

Для физической интерпретации полученных результатов было предложено использовать следующую простейшую модель. Предположим,



Модель линейной цепочки: m — масса наночастицы, a — расстояние между наночастицами.

что в нанокompозитной пленке наночастицы имеют примерно одинаковый размер и, следовательно, массу, а также связаны между собой силами упругости полимерной матрицы. В этом случае полученные закономерности могут быть проанализированы в рамках модели линейной цепочки, состоящей из чередующихся шариков массой m , соединенных пружинками с коэффициентом жесткости β (см. рисунок). Скорость акустической волны в такой цепочке можно записать как [18]

$$V = \lambda(\beta/m)^{1/2} \sin(\pi a/\lambda)/\pi. \quad (1)$$

Здесь λ — длина волны, β — модуль упругости полимерной матрицы, a — расстояние между наночастицами, m — масса наночастицы, определяемая плотностью материала и размером. Полагая, что $a \ll \lambda$, выражение (1) можно переписать в следующем виде:

$$V = \lambda(\beta/m)^{1/2} \pi a / (\lambda \pi) = a(\beta/m)^{1/2}. \quad (2)$$

Таким образом, в случае одинаковой концентрации, т. е. при постоянном расстоянии между наночастицами a , и при постоянном значении β с ростом массы наночастиц скорость должна уменьшаться.

С другой стороны, известно [19], что модуль упругости нанокompозитного материала C_{ij} — это величина, которая наряду с плотностью этого материала ρ определяет скорость акустической волны в нем

$$V = (C_{ij}/\rho)^{1/2}. \quad (3)$$

Приравняв правые части выражений (2) и (3) и возведя их в квадрат

$$a^2 \beta / m = C_{ij} / \rho, \quad (4)$$

можно получить, что

$$C_{ij} = \rho a^2 \beta / m. \quad (5)$$

Очевидно, что

$$m = \rho^n V^n, \quad (6)$$

где V^n — объем наночастицы. Подставляя (6) в (5), получим:

$$C_{ij} = \left(\frac{a^2 \beta}{V^n} \right) \frac{\rho^f}{\rho^n}. \quad (7)$$

Таким образом, если материал матрицы и концентрация наночастиц одинаковы, то величины a и β можно считать постоянными. Кроме того, исследования структуры нанокompозитных пленок, проведенные ранее с помощью атомно-силового и просвечивающего микроскопов [4], показали, что во всех случаях средний размер наночастиц примерно одинаков и лежит в диапазоне 10–20 nm. Это означает, что величину V^n можно считать постоянной. Таким образом, формула (7) показывает, что с уменьшением отношения ρ^f / ρ^n модуль упругости нанокompозитного материала должен уменьшаться. Значения этого отношения для различных материалов наночастиц и концентраций приведены в таблице. Таким образом, с ростом плотности материала наночастиц модуль упругости нанокompозитного материала должен уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте. Более того, из формулы (7) следует, что с уменьшением расстояния между наночастицами, т. е. с увеличением их концентрации, продольный модуль упругости должен также уменьшаться. Данная закономерность также наблюдается в эксперименте, однако исключением является случай с наночастицами Fe_2O_3 . Это может быть связано с различной степенью разрыхления материала матрицы на границе с различными наночастицами [20].

Что касается вязкости, то этот параметр не только характеризует физическую вязкость самой пленки, но и является эффективной вязкостью, которая включает в себя все остальные механизмы потерь (рассеяние на неоднородностях нанокompозитного материала, электрические потери, потери на контакте и т.д.). Все эти факторы не позволяют дать однозначной физической интерпретации поведения коэффициентов эффективной вязкости исследуемых материалов.

В целом проведенный анализ показал, что существует возможность целенаправленного изменения акустического импеданса создаваемых нанокompозитных материалов путем использования наночастиц материалов с различной плотностью.

Авторы выражают благодарность В.В. Колесову, А.С. Фионову, Г.Ю. Юркову, И.Д. Кособудскому за предоставленные образцы нанокompозитных материалов.

Данная работа была поддержана Министерством образования и науки России (грант РНП 2.1.1/575, 2.1.2/3813), Госконтрактом с Роснаукой № 02.740.11.0014 и РФФИ (гранты № 09-02-12442, № 10-02-01313). И.Е. Кузнецова благодарит Фонд „Династия“.

Список литературы

- [1] *Кособудский И.Д.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 3–18.
- [2] *Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 3–18.
- [3] *Губин С.П., Катаева Г.А., Колесов В.В.* // Нелинейный мир. 2005. Т. 3. № 1 (2). С. 10–26.
- [4] *Зайцев Б.Д., Кузнецова И.Е., Шихабудинов А.М., Разумов К.А.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 12. С. 67–73.
- [5] *Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Kuznetsova A.S.* // Ultrasonics. 2008. V. 48. P. 587–590.
- [6] *Кузнецова И.Е., Зайцев Б.Д., Шихабудинов А.М., Колесов В.В.* // Труды XX сессии РАО. М., 2008. Т. 2. С. 53–57.
- [7] *Zaitsev B.D., Kuznetsova I.E., Shikhabudinov A.M., Kolesov V.V., Fionov A.S., Kosobudskii I.D.* // Proceed. of 16th Int. Symp. „Nanostructures: physics and technology“. Vladivostok, 2008. P. 68–69.
- [8] *Зайцев Б.Д., Шихабудинов А.М., Кузнецова И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 13. С. 58–65.
- [9] *Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 29–32.
- [10] *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю.* // Вестник Московского университета, Сер. Химическая. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
- [11] *Мейлихов Е.З.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 7. С. 1181–1184.
- [12] *Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Kuznetsova A.S., Shikhabudinov A.M.* // Proceed. of IEEE Ultrasonics Symposium. Beijing, China, 2008. P. 920–923.
- [13] *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
- [14] *Nanomaterials: Synthesis, properties and application* / Eds A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Bristol, Philadelphia: Institute of publishing, 1998.

- [15] *Sugimoto T.* Monodispersed particles. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [16] *Кособудский И.Д., Кошкина Л.В., Губин С.П., Петраковский Г.А., Пискорский В.П., Свирская Н.М.* // Высокомолекулярные соединения, Сер. А. 1983. Т. 27. № 4. С. 689–694.
- [17] *Козинкин А.В., Власенко В.Г., Губин С.П., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А.* // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 422–428.
- [18] *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 2979. 639 с.
- [19] *Дьелесан Э., Руайе Д.* Упругие волны в твердых телах. М.: Наука, 1982. 424 с.
- [20] *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наук. думка, 1972.