

УДК 538.9

**В.А. Лиопо¹, Е.В. Овчинников², С.С. Секержицкий³,
А.Л. Ситкевич⁴, Ф.А. Ситкевич⁵**

¹д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики
Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

²канд. тех. наук, доц., зам. декана фак. инновационных технологий
машиностроения Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

³канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. теоретической физики
Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

⁴аспирантка каф. теоретической физики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

⁵аспирант каф. теоретической физики и теплотехники

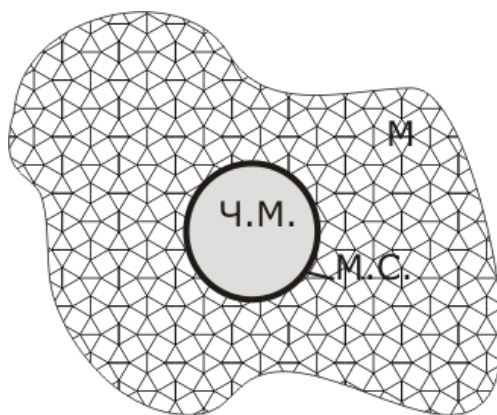
Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

ФЛУКТУАЦИЯ ЗАРЯДОВ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ И МОДИФИЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ

При изготовлении композиционных материалов у них появляются новые физические и технологические свойства. Это обусловлено высокой модифицирующей активностью используемых наночастиц. Причиной модифицирующего действия являются активные заряженные центры. Увеличение концентрации наполнителя улучшает свойства композита, но до определенного предела. Установлены причины ухудшения качества композита при достижении ее барьерного значения.

Введение

При создании композиционных материалов обязательно наличие двух типов веществ: вещество основы (или матрица) и частицы наполнителя-модификатора. Основа представляет собой непрерывную (континуальную) среду. Наполнитель – дискретное (дисконтинуальное) распределение частиц различных веществ в матрице. Основное назначение этих частиц заключается в том, что молекулы основы в приповерхностном слое на частице наполнителя имеют молекулярную конфигурацию, отличную от той, что соответствует основе, свободной от наличия в ней других веществ. Таким образом, в системе существуют, по крайней мере, три типа молекулярных конфигураций. На рисунке 1 схематически представлены области композитной зоны. В действительности же эти области не имеют резких границ.



М – матрица-основа, М.С. – модифицированный слой, Ч.М. – частица модификатора

Рисунок 1. – Три области в композитной зоне

Наличие модифицированных областей придает веществу новые, по сравнению с исходной основой, свойства [1]. На рисунке 1 прямолинейные отрезки соответствуют молекулам основы, которые имеют случайную ориентацию. В качестве примера можно рассмотреть полимерный композит. Поверхность частицы модификатора (ЧМ) упорядочивает взаиморасположение молекул полимера, создавая модифицированный слой (МС). Граница между модифицированным слоем и веществом четко выражена и определяется, например, дисперсией угла между осями диполей и нормальными к поверхности частиц. Очевидно, что чем больше толщина модифицированного слоя, тем больше модифицирующая активность частиц модификатора. Эта активность определяется плотностью и силовыми характеристиками активных зарядовых центров (АЗЦ).

Возникновение поверхностных активных зарядовых центров на частицах модификаторов композитов

Активными зарядовыми центрами на поверхности наполнителей-модификаторов являются точки, в которых наблюдается взаимодействие атомов (молекул) вещества матрицы с атомами, молекулами, радикалами прилегающих к ним слоев матрицы. Причины возникновения активных зарядовых центров (АЗЦ) на поверхности кристалла – некомпенсированные атомно-молекулярные связи поверхностных атомов. Поверхность вещества объекта для макроскопических образцов рассматривается как бесконечно тонкая (воображаемая) пленка, по одну сторону от которой находятся атомы и молекулы анализируемого вещества, а по другую они отсутствуют. Поверхность – это двухмерный дефект, который приводит к разрушениям межатомных связей. Взаимодействие между атомами отличается от взаимодействий во внутренних областях образца. Это, во-первых, приводит к возникновению поверхностных сил, а во-вторых, оказывает влияние на атомные слои в приповерхностном слое. Это влияние, в зависимости от свойств образца, может распространяться на 3–7 атомных слоев [2]. Следовательно, при переходе к атомноразмерным масштабам следует говорить не о поверхности, а о поверхностном слое, который, вследствие колебаний атомов, является динамической системой.

Поверхностный энергетический барьер не может рассматриваться как функция

$$U(r) = \begin{cases} U(r) > 0, & \text{в образце} \\ U(r) = 0, & \text{вне образца} \end{cases},$$

т.е. в этом случае на поверхности функция $U(r)$ имеет разрыв первого рода (рисунок 2).

Во внешней области функция $U(r)$ имеет вид:

$$U(r) = U_0 \exp(-\alpha r), \quad (1)$$

где U_0 – значение потенциала на границе, α – коэффициент, зависящий от вещества и его поверхности.

Если молекула или атом другого вещества приближены к поверхности, то он не только испытывает влияние поверхности, но и сам влияет на функцию $U(\vec{r})$.

При диспергировании монокристаллов x -расколы происходят по плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью. Именно поэтому габитус кристаллов соответствует их точечной группе. Кристаллы с весьма совершенной спайностью имеют форму пластин (слоистые силикаты, монокристаллы, частицы и др.).

В начальные моменты раскола в области между вновь образованными ювенильными поверхностями возникает потенциальный барьер. Если концентрации дефектов по обе стороны от области раскола различные, то и энергии кристаллических решеток также будут неодинаковыми (рисунок 3).

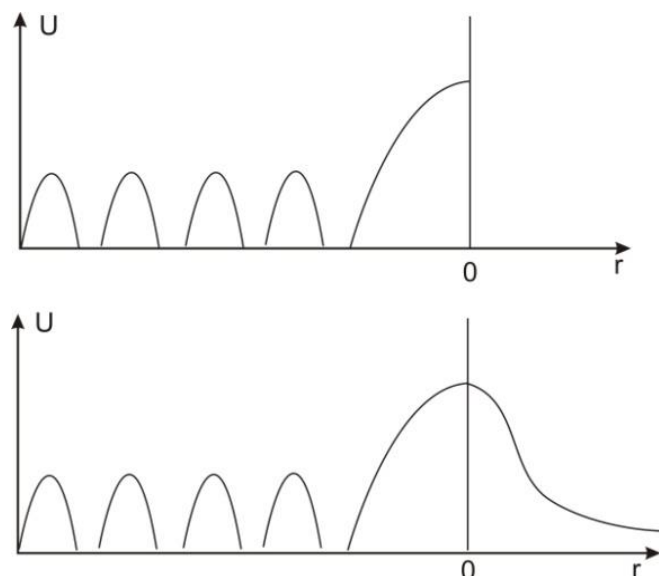


Рисунок 2. – Изменение энергетических характеристик внутренних и внешних приповерхностных областей кристалла при разрыве первого рода (сверху) и непрерывный поверхностный потенциал (снизу)

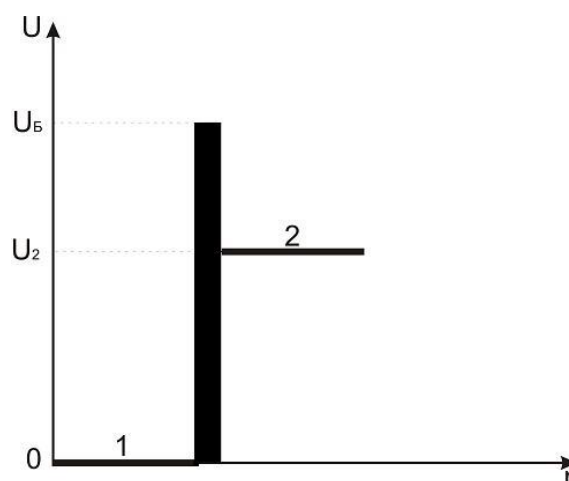


Рисунок 3. – Схема изменения потенциала при разрушении кристалла

Проницаемость барьера при проникновении зарядов из 1 в 2 и из 2 в 1 различная. На ювенильной поверхности возникает электростатическая мозаика, которая для кристаллов и определяет их модифицирующую активность как наполнителей при создании полимерных композитов. Эти заряды на поверхностях имеют электретные свойства. Зарядовая мозаика на поверхности некоторых диэлектриков, например, слоистых силикатов, может сохраняться в течение достаточного временного промежутка [3].

В середине прошлого века Г.И. Дистлером была исследована электростатическая мозаика на поверхностях поликристаллических сталей [4–6]. Этот эффект изучали и другие [7]. Причиной появления ячеек зарядовой мозаики на поверхностях поликристаллов сплавов на основе железа является контакт кристаллита с их различными кристаллографическими поверхностями. Если поверхность Ферми не сферическая, как у железа, то при контакте поверхностей с различными уровнями Ферми (E_F) происхо-

дит притяжение электрона от частиц 1 к частицам 2, если $E_{F1} > E_{F2}$. Именно поэтому электростатическая мозаика практически отсутствует на металлах с поверхностями Ферми со сферической симметрией.

Зарядовые флуктуации на наночастицах металлов

При разделении крупного металлического объекта на две равные по объему части число электронов на этих частях будет одинаковым в исключительно редких случаях. Наиболее вероятным является неравенство этих чисел. Для макрообъектов эти флуктуации в распределении зарядов роли не играют. Однако при переходе к наночастицам флуктуации зарядов наночастиц, полученных как диспергированием макрообъекта (метод «сверху»), так и выращиванием их из расплава, раствора или газовой среды (метод «снизу»), играет существенную роль. Любая наночастица обладает двумя основными свойствами. Во-первых, она должна иметь поверхность, то есть ее можно выделить из смеси с другими частицами механическим способом. Во-вторых, параметры физических свойств наночастиц зависят от их размера. Следовательно, существует размерная граница между наносостоянием и макроскопической фазой (L_0). Если размер частицы $r > L_0$, то этот объект находится в макросостоянии. Если $r < L_0$, то в наносостоянии размерная граница L_0 не является резкой, и соответствующие свойства проявляются тем ярче, чем сильнее указанные неравенства. Значения L_0 , как показано в работе [1], для металлов не превышают 20 нм.

Итак, пусть исходный объект имеет сферическую форму с радиусом R . Примем условие, что после диспергирования частицы имеют сферическую форму с радиусом r . Число полученных частиц равно:

$$N = \left(\frac{R}{r}\right)^3. \quad (2)$$

Если объем композита равен V , то среднее число частиц в единице объема (объемная плотность частиц) равна

$$n = \frac{N}{V} = \left(\frac{R}{r}\right)^3 V^{-1}. \quad (3)$$

Очевидно, что объемная концентрация модификатора равна:

$$\rho_v = \frac{4}{3}\pi R^3 V^{-1}. \quad (4)$$

Среднее расстояние между центрами частиц равно

$$\Delta = n^{-\frac{1}{3}} = \frac{V^{\frac{1}{3}} r}{R}. \quad (5)$$

Если h – средняя толщина модифицированного слоя, то объем модифицированного слоя равен:

$$W = n \frac{4}{3}\pi (r+h)^3 = \frac{4\pi}{3V} \left(\frac{(r+h)R}{r}\right)^3. \quad (6)$$

Степень модификации в этом случае равна:

$$q = \frac{W}{V} = \frac{4\pi}{3V^2} \left(\frac{(r+h)R}{r}\right)^3. \quad (7)$$

В таблице 1 приведены примеры расчета геометрических параметров композитов для нескольких значений ρ_v, h и r при $V = 1 \text{ м}^3$.

Для анализа электрического взаимодействия наночастиц наполнителя в полимере примем условие наличия на частицах электрического заряда, равного e и находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 3$ и $\varepsilon = 5$. В этом случае сила взаимодействия между зарядами равна:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{e^2}{\Delta^2}. \quad (8)$$

Для оценки силы электростатического взаимодействия, сравним ее с силой тяжести этих частиц. В качестве примера рассмотрим наночастицы меди $\left(\rho = 8920 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right)$. Тогда сила тяжести равна:

$$F = mg = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 g = 3,67 \cdot 10^{-19} \text{ Н}. \quad (9)$$

Сравнение результатов таблицы 1 и таблицы 2 показывает, что силы электростатического взаимодействия в $10^3 \div 10^4$ раз больше силы гравитационного взаимодействия.

При создании композиционных материалов, например, на основе полимеров, стремятся к тому, чтобы частицы модификатора были распределены равномерно. Для этого осуществляется перемешивание разжиженного полимера вместе с частицами модификатора. В этом случае вследствие флуктуации расстояний между частицами эти частицы с одноименными зарядами будут отталкиваться друг от друга, а с разноименными притягиваться. Был рассмотрен случай, когда каждая частица имеет заряд $|e|$. Очевидно, что этот заряд в общем случае равен $n|e|$, где $n > 1$. В этом случае две частицы с разными по знаку зарядами образуют заряженную пару, которая, в свою очередь, может соединиться с другими частицами, тогда при перемешивании произойдет не равномерное распределение частиц, а образуется кластер (произойдет «комкование»), что и наблюдается экспериментально.

Таблица 1. – Геометрические параметры композитов

$r, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$\rho_V, \%$	$n, \text{м}^{-3}$	$\Delta, \text{м}$	$W, \text{м}^3$	$q, \%$
10	10	1	2,39E+21	7,48E-08	0,08	8
10	15		2,39E+21	7,48E-08	0,16	16
15	10		7,07E+20	1,12E-07	0,05	5
15	15		7,07E+20	1,12E-07	0,08	8
10	10	1,5	3,58E+21	6,54E-08	0,12	12
10	15		3,58E+21	6,54E-08	0,23	23
15	10		1,06E+21	9,80E-08	0,07	7
15	15		1,06E+21	9,80E-08	0,12	12
10	10	2	4,77E+21	5,94E-08	0,16	16
10	15		4,77E+21	5,94E-08	0,31	31
15	10		1,41E+21	8,91E-08	0,09	9
15	15		1,41E+21	8,91E-08	0,16	16
10	10	2,5	5,97E+21	5,51E-08	0,20	20
10	15		5,97E+21	5,51E-08	0,39	39
15	10		1,77E+21	8,27E-08	0,12	12
15	15		1,77E+21	8,27E-08	0,20	20

Таблица 2. – Оценка силы электростатического взаимодействия

$\rho_V, \%$	$h, \text{нм}$	$\Delta, \text{м}$	$F_{\varepsilon=3}, \text{Н}$	$F_{\varepsilon=5}, \text{Н}$	$mg, \text{Н}$	$\frac{F_{\varepsilon=3}}{mg}$	$\frac{F_{\varepsilon=5}}{mg}$
1	0	7,48E-08	1,37E-14	8,22E-15	3,6654E-19	3,74E+04	2,24E+04
2	0	5,94E-08	2,18E-14	1,31E-14	3,6654E-19	5,94E+04	3,56E+04
1	5	7,48E-08	1,37E-14	8,22E-15	3,6654E-19	3,74E+04	2,24E+04
2	15	5,94E-08	2,18E-14	1,31E-14	3,6654E-19	5,94E+04	3,56E+04

Заклучение

Одним из необходимых условий создания композиционных материалов с физическими и технологическими свойствами, отличными от аналогичных для основы, является выбор наполнителя с достаточно высокой модифицирующей активностью. Причина модификации – это наличие активных заряженных центров на поверхности. Эти заряды на диэлектриках обусловлены так называемым барьерным эффектом, когда в плоскости раскола возникают ювенильные плоскости с различными потенциалами. На поверхности поликристаллических металлов зарядовая мозаика возникает в результате контакта с разными уровнями Ферми и при диспергировании создаются металлические частицы с разными зарядами. Наличие электрических зарядов на частицах обусловлено флуктуационными процессами. Показано, что при небольших концентрациях наполнителя и практически стандартных размерах наночастиц и толщины модифицированного поверхностного слоя коэффициент модификации может быть достаточно большим. Если модифицированные области начинают примыкать друг к другу, то свойства композита могут существенно ухудшиться по сравнению с исходной матрицей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механизм формирования структуры нанокomпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо [и др.] // Прогрессивные машиностроительные технологии : монография / А. Н. Афонин [и др.]. – М. : Спектр, 2012. – Т. 2. – С. 159–248.
2. Дункен, Х. Квантовая химия обструкции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В. Лыгин. – М. : Мир, 1980. – 288 с.
3. Мецик, М. С. Физика диэлектриков : учеб. пособие / М. С. Мецик, Г. Ю. Гладкий. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 2001. – 116 с.
4. Дистлер, Г. И. Декорирование поверхности твердых тел / Г. И. Дистлер, В. П. Власов, Ю. М. Герасимов. – М. : Наука, 1976. – 112 с.
5. Дистлер, Г. И. Исследования структуры и свойств твердых тел методами декорирования / Г. И. Дистлер // Изв. АН СССР. Сер. физ. наук. – 1972. – Т. 36. – С. 1846–1851.
6. Дистлер, Г. И. Кристаллизация как матричный репликационный процесс / Г. И. Дистлер // Рост кристаллов. – Ереван : Изд. ЕрГУ, 1975. – Т. XI. – С. 47–62.
7. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск : Тэхналогія, 2007. – 431 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 28.05.2015

Liopo V.A., Auchynnikaу Y.V., Sekerzhitsky S.S., Sitkevich A.L., Sitkevich F.A. Charge Fluctuations by Dispersing and Modifying Active Nanoparticles

In the manufacture of composite materials in which there are new physical and technological properties. This is due to the high modifying activity of nanoparticles used. The reason for modifying actions are charged active centers. Increasing the concentration of filler improves the properties of the composite, but to a certain limit. The causes of the deterioration of the quality of the composite barrier in achieving its value.