

УДК 538.9

В.А. Лионо¹, Е.В. Овчинников², С.С. Секержицкий³, А.Л. Ситкевич⁴¹д-р физ.-мат. наук, проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

²канд. тех. наук, доц. каф. логистики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

³канд. физ.-мат. наук, доц. каф. теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

⁴аспирант каф. теоретической физики и теплотехники

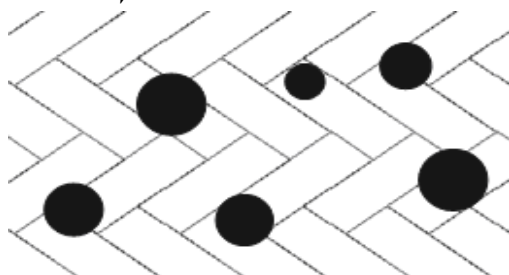
Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ НАНОРАЗМЕРНОСТЬЮ ИХ ЧАСТИЦ

Анализируются модифицирующие свойства наноразмерных частиц с различной формой. Эти частицы описываются различным числом наноразмерных параметров. Для небольших объемных концентраций наномодификаторов приведены формулы расчета модифицирующего действия частиц в зависимости от их геометрических размеров и толщины модифицированного слоя на поверхности наночастицы. Рассмотрена симметрия тензоров физических свойств композита в зависимости от взаимодействия в нем частиц модификатора.

Введение

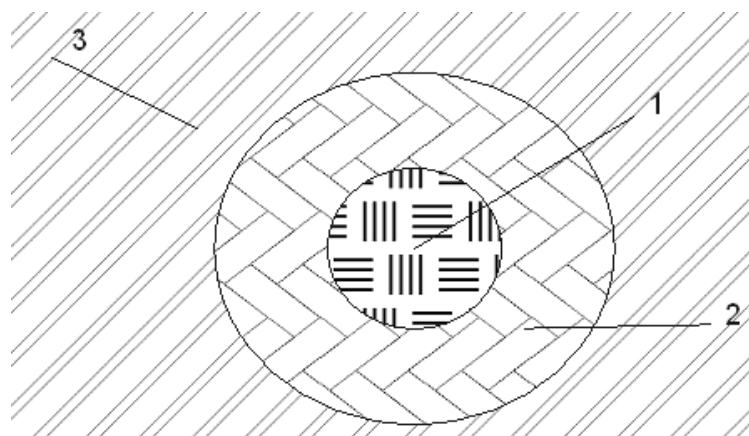
Композиционные материалы различного назначения представляют собой сочетание двух фаз: непрерывного вещества основы (матрицы) и дисперсного распределения частиц наполнителей различного назначения (рисунок 1) [1]. Обычно композиционные материалы характеризуются статистическим равновесным распределением частиц наполнителей-модификаторов. Следовательно, объемная плотность частиц (число частиц в единице объеме композита) $n = \frac{N}{V}$, где N – число частиц, V – объем композита.



— — вещество основы, ● — частица модификатора

Рисунок 1. – Схема строения композиционного материала

Изменение параметров наноразмерных материалов по сравнению с аналогичными значениями для вещества основы обусловлено тем, что в приповерхностном слое частиц наполнителя происходит возникновение межмолекулярного взаимодействия между наполнителем и матрицей. Это приводит к появлению приповерхностного модифицированного слоя (рисунок 2). В композите существует три типа структурно-химических областей: модификатор, частицы вещества основы и модифицированный приповерхностный слой вещества основы. Граница между модифицированным слоем и частицей определяется ее поверхностью.



1 – вещество основы, 2 – модифицированный слой,
3 – матрица основного материала

Рисунок 2. – Три составные части композита

Между модифицированным слоем и веществом основы резкой границы нет. С некоторыми допущениями можно ввести понятие приповерхностного модифицированного слоя.

При небольших концентрациях n модифицированные области не будут соприкасаться. В этом случае объем немодифицированного вещества матрицы-основы $W = V - (\omega + V_p)$, где V_p – объем наполнителя, ω – суммарный объем модифицированных областей частиц, V – суммарный объем модификатора наполнителя.

Отношение $\mu = \frac{(V - W)}{V}$ является коэффициентом модификации. Форма нанокристаллов наполнителя определяется структурой объемного аналога (таблица 1).

Таблица 1. – Возможные габитусы нанокристаллов различных сингоний

Сингония	Габитус нанокристалла				
	С	Э	3-Э	В	Ч
Кубическая	+				
Средние	+	+		+	+
Низкосимметричные	+	+	+	+	+

Примечание – С – сфера, Э – эллипсоид вращения, 3-Э – трехосный эллипсоид, В – вискер, Ч – чешуйка.

Результаты исследований

Для анализа влияния формы наночастиц на коэффициент модифицирования рассмотрим три простых случая: наночастицы имеют форму сферы, наностержня с круговым сечением и нанопластинки. Эти частицы являются трех-, двух- и одномерным нанообъектами соответственно, то есть для сферы $r < L_0$, для наностержня радиус сечения $r' < L_0$, для чешуйки $h < L_0$, где L_0 – размерная граница между нано- и макросостоянием равная $L_0 = 230 \Theta_D^{-1/2} [\text{нм}]$, где Θ_D – дебаевская температура, коэффициент

$230 = \frac{\sqrt{1,5h}}{\sqrt{km}}$, имеет размерность $[\text{нм} \cdot \text{K}^{1/2}]$, k, h, m – постоянные Больцмана, Планка

и масса электрона соответственно [3]. Рассмотрим модифицирующую активность наночастиц с формами наносфер, наностержней и нанопластинок. Пусть частицы соответ-

вующих форм имеют определенные размеры с одинаковыми для каждого типа наночастиц значениями. Эти геометрические параметры можно рассмотреть как усредненные значения. Геометрические параметры наночастиц их модифицирующей основы приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Модифицирующие характеристики сферических, висцерных (наностержней), чешуйчатых частиц наполнителей-модификаторов

2a)

I		II			III	IV
Частица		Геометрические параметры			C_i	$n_i = \frac{C_i}{V_i}$
		НП	ДП	V_i		
1	Сф	r_1	-	$\frac{4}{3}\pi r_1^3$	C_1	h_c
2	Ст	r_2	l	$\pi r_2^2 l$	C_2	h_b
3	Пл	t	S	tS	C_3	h_n

2b)

Параметры модификации				
h_i	$\mu_j^{(i)}$	$\nu_i^{(i)} = \mu_i^{(i)} + \nu$	M_i	N_i
h_1	$\mu_1^{(i)} = \frac{4}{3}\pi[(r_1 + h_1)^3 - r_1^3]$	$\nu_1^{(i)} = \frac{4}{3}\pi(r_1 + h_1)^3$	$M_1 = \left[\left(\frac{h_1}{r_1} \right)^3 - 1 \right] C_1$	$N_1 = \left(\frac{h_1}{r_1} + 1 \right)^3 C_1$
h_2	$\mu_2^{(i)} = \pi l[(r_2 + h_2)^2 - r_2^2]$	$\nu_2^{(i)} = \pi l(r_2 + h_2)^2$	$M_2 = \left[\left(1 + \frac{h_2}{r_2} \right)^2 - 1 \right] C_2$	$N_2 = \left(\frac{h_2}{r_2} + 1 \right)^2 C_2$
h_3	$\mu_3^{(i)} = 2h_3 S$	$\nu_3^{(i)} = (2h_3 + t)S$	$M_3 = \frac{2h_3 C_3}{t}$	$N_3 = \left(1 + \frac{2h_3}{t} \right) C_3$

В этой таблице приведены следующие величины: I частица: 1-Сф – наносфера, 2-Ст – наностержень, 3-Пл – наночастица. II Геометрические параметры наночастиц: НП – нанопараметры, r_1 – радиус сферы, r_2 – радиус поперечного сечения наностержня, t – толщина нанопластины. ДП – другие параметры, l – длина наностержня, S – площадь наночастицы, V – объем наночастицы. III – объемная концентрация: C_1, C_2, C_3 – сферических частиц, наностержней, нанопластин соответственно. IV – число частиц наполнителя в единице объема: n_1, n_2, n_3 – сфер, наностержней и нанопластинок соответственно. V – параметры модификации: $h = h_i (i = 1, 2, 3)$ – толщина модифицируемого слоя на поверхности частицы, μ_i – объем основы (матрицы), модифицируемой одной частицей, $\nu_i^{(i)} = \mu_i^{(i)} + \nu_i$ – объем модифицирующего кластера с учетом объема расположенной в нем частицы. M – коэффициент модификации без учета объема частиц равен:

$$M_j = \mu_j^{(i)} R_j = \mu_j^{(i)} \frac{C_j}{V_j}. \quad (1)$$

Для наносферических частиц (2), для наностержней (3) и нанопластинок (4) значения M_j (см. таблицу 2) имеют вид:

$$M_1 = C_1 \left[\left(1 + \frac{h_1}{r_1} \right)^3 - 1 \right] = C_1 \alpha_1, \quad (2)$$

$$M_2 = C_2 \left[\left(1 + \frac{h_2}{r_2} \right)^2 - 1 \right] = C_2 \alpha_2, \quad (3)$$

$$M_3 = C_3 \frac{2h}{t} = C_3 \alpha_3. \quad (4)$$

Если рассматривается отношение суммарного объема всех модифицирующих центров к общему объему композита, т.е. объем частицы включен в объем модифицирующего кластера, то коэффициенты модификации для наносфер (2), наностержней (3) и нанопластин (4) имеют вид:

$$N_1 = C_1 \left(1 + \frac{h_1}{r_1} \right)^3 = C_1 \beta_1, \quad (5)$$

$$N_2 = C_2 \left(1 + \frac{h_2}{r_2} \right)^2 = C_2 \beta_2, \quad (6)$$

$$N_3 = C_3 \left(1 + \frac{2h_3}{t} \right) = C_3 \beta_3. \quad (7)$$

Зная величины α_i и β_{ij} и объемную концентрацию наполнителя наномодификатора, коэффициент модификации легко рассчитывается по формулам (2)–(7) для соответствующей наночастицы наполнителя. Для иллюстрации различий параметров модификации частиц с различной формой на рисунке 3 приведены графики функций

$$\alpha_i = f(x_i), i = 1, 2, 3, \text{ где } x_{1,2} = \frac{h_{1,2}}{r_{1,2}}, \quad x_3 = \frac{2h}{t}.$$

Так как $\alpha - 1 = \beta$, то зависимости коэффициента модификации от концентрации наночастиц легко определить для двух вышеуказанных случаев: с учетом и без учета объема частиц. Если $x_i > 1$, то M_i и N_i также легко определяются по формулам (2)–(7). Указанная методика позволяет определить коэффициенты модификации при небольших концентрациях C_i . В противном случае между модифицированными областями не будет находиться фаза основы. Следовательно, изменения физических свойств композита с увеличением значений C_i наблюдаются только до определенных значений.

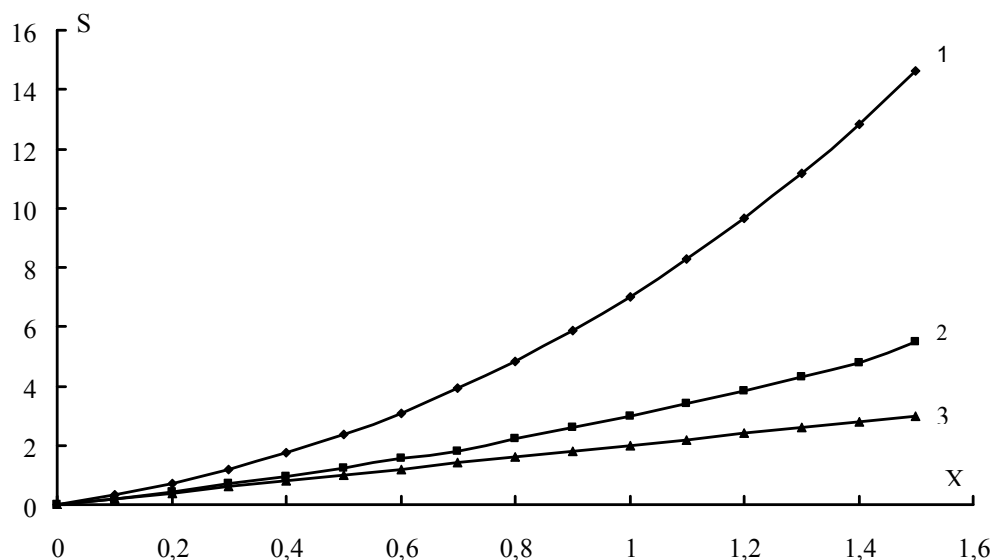


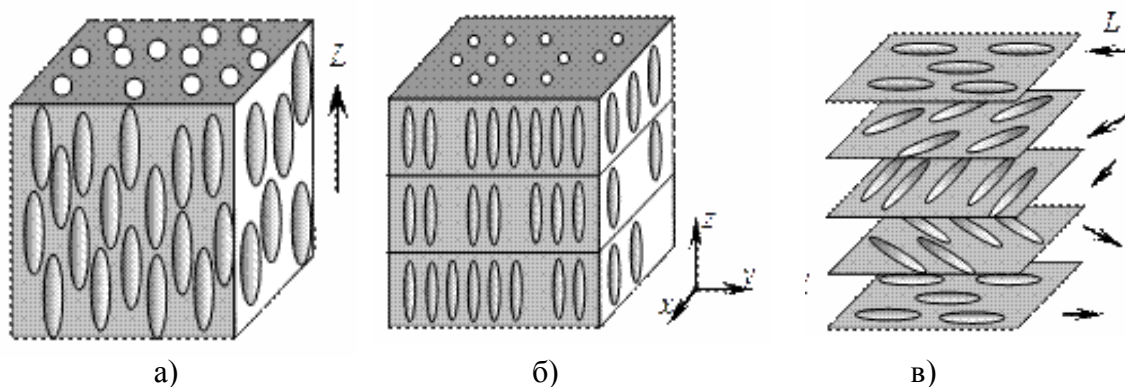
Рисунок 3. – Зависимость α_i от X для частиц различной формы

Дальнейшее увеличение C_i может не улучшить, а резко ухудшить свойства композита [3]. При использовании наполнителей с несферической формой на свойства композита будет оказывать влияние их взаимная ориентация. Для наностержней, а также эллипсоидов ориентация данной частицы может быть описана ориентацией их осей, а для пластинок ориентацией нормалей к их плоскостям. Композиционные материалы могут характеризоваться ориентациями l и n по типу ориентаций молекул в жидких кристаллах (рисунок 4) [4; 5].

Если наноразмерные частицы модификатора распределены по принципу смектических или холестерических жидких кристаллов, то их точечная группа описывается конгруэнтную симметрию. Матрица-генератор этой группы (g) имеет вид:

$$[g] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = g_{ij}, \quad (8)$$

где α – произвольный угол поворота вокруг оси Z .



а) – нематический, б) – смектический, в) – холестерический [4;5].

Рисунок 4. – Схемы жидких кристаллов

Если на объект оказано векторное воздействие $|A|$, а векторный отклик оценивается вектором $\vec{B}$, то связь между ними определяется условием: $|B| = T|A|$, где $|A|$, $|B|$ описываются матрицами-столбцами, точечная группа $|g_{ij}|$, где $i, j = 1, 2, 3$. Тензор $|T|$ – 3×3 матрица с коэффициентами $|t_{ij}|$, $i, j = 1, 2, 3$ влияет на симметрию его физических свойств, что проявляется в ограничениях накладываемых на значение коэффициентов тензора $|T|$. Так как точечное преобразование приводит объект к самосовпадению, то после воздействия группой $|g|$ на тензор $|T|$, будет получен тензор $|T'| = |t'_j|$, но его коэффициент должен соответствовать условию $t'_j = t_j$ (a).

Правило преобразования тензора второго ранга операцией точечной симметрии имеет вид:

$$t'_{mn} = \sum_{i,j=1}^3 g_{mi} g_{nj} t_{ij} = t_{mn}.$$

Это преобразование в общем виде и с учетом условия (a) записывается:

$$\begin{aligned} t'_{mn} = & g_{m1}g_{n2}t_{11} + g_{m1}g_{n2}t_{12} + g_{m1}g_{n3}t_{13} + g_{m2}g_{n1}t_{21} + g_{m2}g_{n2}t_{22} + g_{m2}g_{n3}t_{23} + \\ & + g_{m3}g_{n1}t_{31} + g_{m3}g_{n3}t_{33} = t_{mn}. \end{aligned} \quad (b)$$

Учтем (8), что g_{ij} с одним из индексов равным 3 равен нулю, и, рассмотрев t_{mn} попарно $t'_{11}, t'_{22}, t'_{12}, t'_{21}, t'_{31}, t'_{32}, t'_{13}, t'_{23}$, получим:

$$\begin{aligned} t'_{11} = & g_{11}g_{11}t_{11} + g_{11}g_{12}t_{12} + g_{12}g_{11}t_{21} + g_{12}g_{12}t_{22} = \\ = & \cos^2 \alpha t_{11} + \sin \alpha \cos \alpha (t_{12} + t_{21}) \end{aligned} \quad (9)$$

По аналогичной схеме рассчитывается

$$t'_{22} = \sin^2 \alpha t_{11} + \sin \alpha \cos \alpha (t_{12} + t_{21}) + \cos^2 \alpha t_{22} = t_{22}. \quad (10)$$

Из совместного рассмотрения (9) и (10) следует только одна правдоподобная гипотеза:

$$t_{11} = t_{22}, \quad t_{22} = -t_{21}. \quad (11)$$

Рассмотрим пару t'_{12} и t'_{21} $t'_{12} = t_{12}$ (b):

$$t'_{12} = \cos \alpha \sin \alpha (t_{11} - t_{12}) + \cos^2 \alpha t_{12} - \sin^2 \alpha t_{21} = t_{21}, \quad (12)$$

$$t'_{21} = \sin \alpha \cos \alpha (t_{11} - t_{22}) + \cos^2 \alpha t_{21} - \sin^2 \alpha t_{12} = t_{21}. \quad (13)$$

Из (12) и (13) вытекает гипотеза $t_{11} = t_{22}$, $t_{12} = -t_{21}$ (см. (11)).

Рассмотрим пару t'_{13} и t'_{23} :

$$\begin{aligned} t'_{13} &= t_{13} = \cos \alpha t_{13} - \sin \alpha t_{23} \\ t'_{23} &= t_{23} = \sin \alpha t_{13} + \cos \alpha t_{23} \end{aligned} \quad (14)$$

Так как α принимает произвольные значения, то из (14) следует $t_{13} = t_{23} = 0$. Аналогично доказывается, что $t_{31} = t_{32} = 0$. На тензорный элемент t_{33} не накладывается никаких ограничений $t'_{33} = g_{33}g_{33}t_{33} = t_{33}$.

Следовательно, тензор второго ранга физических свойств композитов с наполнителями несферической симметрии описывается следующим образом:

$$[T] = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & 0 \\ -t_{12} & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & t_{33} \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Если сферические частицы располагаются статистически равномерно в матрице основы, а несферические распределены по правилу молекул в нематических жидких кристаллах, то тензор (15) их физических свойств определяется тремя ненулевыми элементами $t_{11} = t_{22} = t_{33}$. Все $t_{ij} (i \neq j) = 0$. Однако и в этом случае можно создать анизотропный композит.

Можно, например, построить структуру сэндвичевого типа, когда чередуются слои с различными концентрациями частиц наполнителя. Форма частиц в этом случае роли не играет.

Заклєчение

Частицы наномодификаторов композитов могут иметь различную форму в зависимости от структуры их объемного аналога и метода их получения. Точечная группа симметрии кристалла является подгруппой точечной группы формы частиц. Следовательно, в зависимости от сингонии макрокристалла его нанокристаллы могут иметь форму сфер, эллипсоидов, стержней и пластинок. Последние две являются частными случаями эллипсоидов в зависимости от соотношения их осей: у стержня $c \gg a, b$, у пластинок $c \ll a, b$.

Нанопластины, наностержни и наносферы являются соответственно одномерными, двумерными и трехмерными наноразмерными частицами. Параметр наноразмерности указывается числом наноразмерных величин форм вдоль трех координатных осей. При внесении частицы модификатора в вещество (матрицу) основы на поверхности частицы образуется модифицированный слой, то есть возникают модифицирующий кластер, внутри которого находится частица наномодификатора. На основе геометрических параметров наночастиц и толщины модифицированного слоя рассмотрен метод определения коэффициента модификации для малых объемных концентраций модификатора. Если функциональные свойства улучшаются при увеличении концентрации наполнителя, то это наблюдается до определенного значения этой концентрации. Дальнейшее увеличение этого параметра может резко ухудшить свойства композита. Это будет наблюдаться в случае когда модифицированные объемы начнут соприкасаться друг с другом. При несферических формах частиц нанонаполнителей эти частицы могут формировать структуры по типу жидких кристаллов. Если распределение наностержней или нанопластинок соответствует смектическим или холестерическим аналогам, то свойства таких кристаллов будут анизотропными.

Например, для тензоров второго ранга эти коэффициенты взаимосвязаны: $t_{11} = t_{22}, t_{12} = -t_{21}, t_{33} \neq 0, t_{13} = t_{23} = t_{31} = t_{32} = 0$. Если несферические частицы различаются по типу нематического жидкого кристалла, а также при статистическом распределении сферических частиц, то композит является изотропным веществом. Следовательно, тензоры второго ранга имеют значения $t_{11} = t_{22} = t_{33}$, а остальные равны нулю. Но и для этих случаев можно создать анизотропные композиты, если они имеют сэндвичевую структуру, в которой чередуются слои с большой и меньшей концентрацией частиц наполнителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введение в физику нанокompозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 439 с.
2. 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.
3. Механизм формирования структуры нанокompозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо [и др.] // Прогрессивные машиностроительные технологии : в 2 т. / под ред. А. В. Киричека. – М. : Спектр. – 2012. – Т. 2. – 334 с.
4. Вайнштейн, В. Б. Современная кристаллография : в 3 т. / В. Б. Вайнштейн, Л. М. Инденбом, В. М. Фридкин. – М. : Наука, 1979. – Т. 2 : Структура кристаллов. – 360 с.
5. Современная кристаллография : в 4 т. / Л. А. Шувалов [и др.]. – М. : Наука, 1981. – Т. 4 : Физические свойства кристаллов. – 496 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 06.02.2016

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

Analyzes modifying properties of nano-sized particles of different shapes. These particles are described by different numbers of nanoscale parameters. For smaller volume concentrations nano modifiers are the formulas for calculating the modifying action of the particles according to their dimensions and the thickness of the modified layer on the surface of the nanoparticle. The symmetry tensors physical properties of the composite depending on the interaction between the modifier particles therein.