

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.161

Получение полимерных композиционных материалов на основе наночастиц оксида цинка, синтезированных в плазменном разряде под действием ультразвука

¹Булычев Н.А., ²Михайлов Ю.Г.

¹Московский авиационный институт, <http://www.mai.ru/>

Москва 125993, Российская Федерация

²Московский институт электронной техники, <http://www.miet.ru/>

Зеленоград 124498, Москва, Российская Федерация

E-mail: nbulychev@mail.ru, icc.miet@mail.ru

Поступила 24.05.2023, рецензирована 31.05.2023, принята 07.06.2023

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

Аннотация: Синтезированы наночастицы оксида цинка и на их основе получены и исследованы образцы плёнок полимерных композиционных материалов. Наночастицы оксида цинка синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации. Для создания композитов с гомогенным распределением наночастиц использовали растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве. Получены композиционные материалы на основе сополимера полиэтилена и винилацетата и наночастиц оксида цинка, причем использовались наночастицы не обработанные ультразвуком и обработанные ультразвуком. Полученные образцы композиционных материалов исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлюоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что наблюдаются различия между образцами: в случае наночастиц без ультразвукового воздействия частицы сильнее агрегированы внутри композиционного материала и средний размер их визуально больше, чем в случае образца с наночастицами, подвергнутыми ультразвуковому воздействию.

Ключевые слова: наночастицы, полимеры, композиционные материалы, оксид цинка

PACS: 61.46.+w

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

Для цитирования: Булычев Н.А., Михайлов Ю.Г. Получение полимерных композиционных материалов на основе наночастиц оксида цинка, синтезированных в плазменном разряде под действием ультразвука. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(2):161-168. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.161.

Synthesis of polymer composite materials based on zinc oxide nanoparticles synthesized in a plasma discharge under the ultrasonic action

Nikolay A. Bulychev

Moscow Aviation Institute, <http://www.mai.ru/>

Moscow 125993, Russian Federation

E-mail: nbulychev@mail.ru

Yuri G. Mikhaylov

National Research University of Electronic Technology, <http://www.miet.ru/>

Zelenograd 124498, Moscow, Russian Federation

E-mail: icc.miet@mail.ru

Received May 24, 2023, peer-reviewed May 31, 2023, accepted June 07, 2023

Abstract: Zinc oxide nanoparticles were synthesized and samples of films of polymer composite materials on their basis were obtained and studied. Zinc oxide nanoparticles were synthesized in a plasma discharge under the action of ultrasonic cavitation. To create composites with a homogeneous distribution of nanoparticles, solution technology was used, and then melt compounding technology. Composite materials based on a copolymer of polyethylene and vinyl acetate and zinc oxide nanoparticles were obtained, and not sonicated and sonicated nanoparticles were used. The obtained samples of composite materials were studied by X-ray phase analysis, X-ray fluorescence analysis and scanning electron microscopy. It was shown that there are differences between the samples: in the case of nanoparticles without ultrasonic treatment, the particles are more strongly aggregated inside the composite material and their average size is visually larger than in the case of a sample with nanoparticles subjected to ultrasonic treatment.

Keywords: nanoparticles, polymers, composite materials, zinc oxide

PACS: 61.46.+w

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 23-19-00540.

For citation: Nikolay A. Bulychev, Yuri G. Mikhaylov. Obtaining polymer composite materials based on zinc oxide nanoparticles synthesized in a plasma discharge under the action of ultrasound. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(2):161-168e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.161

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (162)
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (163)
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (164)
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (167)

ЛИТЕРАТУРА (167)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время композиционные материалы на основе различных классов полимеров, армированные наноразмерными наполнителями различного состава и различной геометрии (в виде сфер, волокон, планарных двумерных структур и т.д.) активно применяются в различных областях науки и техники, представляя собой весьма конкурентоспособную альтернативу материалам из металлов и сплавов. Высокие удельные механические характеристики делают этот класс материалов крайне ценным при применении в качестве конструкционных материалов в промышленности (аэрокосмической, автомобильной), а также в ряде других областей [1-6].

При использовании в качестве наполнителей наночастиц на основе металлов и керамики и органических полимеров в качестве матрицы необходимо учитывать весьма слабую адгезию наночастиц

к материалу полимерной матрицы, что обусловлено химической инертностью поверхности наночастиц. Очевидно, что при отсутствии химического взаимодействия компонентов композиционного материала будет достигнут весьма низкий уровень прочности межфазного взаимодействия на границе раздела наночастицы-матрица, и это будет отрицательно влиять на физико-механические характеристики всего получаемого материала [3,4]. Особенно четко этот эффект проявляется при исследовании плёнок из такого композиционного материала, где особенно важно упрочнение за счёт импрегнированных включений.

В настоящее время для увеличения прочности межфазного взаимодействия между полимером и наполнителями применяются различные методы, среди которых выделяются химическая или физическая модификация поверхности наполнителей [7], функционализация полимерной матрицы [8], обработка плазмой [9], in-situ полимеризация полимера на поверхности наполнителя [10] и т.д. Общей особенностью всех вышеперечисленных методов является формирование на поверхности армирующих частиц

реакционноспособных функциональных групп, способных образовывать прочные химические связи с матричным полимером. Однако следует учитывать, что данные методы и подходы должны осуществляться с учетом индивидуальных особенностей каждой конкретной пары наполнитель-полимер, и обеспечивать требуемый уровень межфазного взаимодействия в получаемом композите [11-14].

При разработке методов, технологии и оборудования для получения функциональных и конструкционных композиционных материалов, а также функциональных элементов из наполненных полимеров необходимо также обеспечение физико-химических и физико-механических характеристик получаемых материалов, что определяется как свойствами дисперсного наполнителя, так и взаимодействием наполнителя и матрицы.

Поэтому в рамках настоящей работы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации были синтезированы наночастицы оксида цинка и на их основе были получены и исследованы образцы пленок полимерных композиционных материалов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наночастицы оксида цинка были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации по методике, отработанной ранее [15-17]. Для создания композитов с гомогенным распределением наночастиц использовали растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве с помощью лабораторных смесительных вальцев с подогревом. В качестве полимерной матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом. Содержание винилацетата в сополимере 28%, показатель текучести расплава 25 г/10 мин.

Сополимер растворяли в химически чистом бутилацетате при 60°C при перемешивании магнитной мешалкой. В полученный раствор всыпали порошок наночастиц, продолжая перемешивание. Для разбивания агломератов частиц в растворе полимера использовали погружной высокоскоростной диспергатор IKA T18 Digital ULTRA TURRAX в течение 10 мин при скорости 10000 об/мин. Для ультразвуковой обработки наночастиц перед получением образца использовали ультразвуковой излучатель "Техносоник-1000" при частоте 40 кГц и интенсивности 2 Вт/см² в течение 2 мин. После диспергирования растворы высушивали под тягой. Высушенные образцы затем подвергали вальцеванию. Смесительные вальцы предназначены для приготовления и переработки резиновых, пластиковых смесей при различных параметрах технологических процессов. Перед вальцеванием измельченные компоненты подвергали кондиционированию при температуре 50±5°C в сушильном шкафу (Loip, Россия) в течение 3 часов.

Для получения композита получившийся высушенный концентрат разбавляли гранулами чистого сополимера до итоговой концентрации наполнителя 1% масс. Смешивание в расплаве осуществляли на лабораторных смесительных вальцах UBL-6175-BL (Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co., Ltd., КНР). При компаундировании использовали следующие технологические параметры: 8 об/мин и зазор между валками 1 мм, температурный режим валков 130°C и 150°C. Далее осуществляли прессование плёнок на целлофановой подложке с помощью лабораторного гидравлического пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150°C и давлении 20 кгс/см².

Идентификация фазового состава полученных образцов была осуществлена на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения на $\text{Cu-K}\alpha$ – излучении (40 кВ, 40 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Качественное определение металла в полученных образцах материалов методом рентгенофлюоресцентного анализа проводили на анализаторе Olympus Vanta (Япония) в режиме GeoChem с 3-х лучевым режимом (время сканирования 45 с на каждом луче). Морфологию исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Supra 40-30-87.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в предыдущих исследованиях, комбинированное воздействие на жидкую среду импульсных или стационарных электрических полей и ультразвуковых колебаний высокой интенсивности выше порога кавитации приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы электрического разряда [15-17]. Такой тип разряда является мало изученным до сих пор физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками. При этом, как было доказано ранее, использование ультразвуковой кавитации позволяет решить задачу предотвращения агломерации синтезированных наночастиц после синтеза и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры адсорбции, что способствует эффективному взаимодействию таких частиц с органическими полимерами и позволяет создавать полимерные композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами [15-17].

В качестве исходных материалов для синтеза наночастиц использовались металлические электроды из цинка. Синтез проводился в различных жидких средах:

воде, спиртах (этанол, изопропанол). Нанометровый размер и высокая устойчивость наночастиц к агрегации позволили получать относительно устойчивые водные дисперсные системы (суспензии) наночастиц без применения каких-либо соединений-стабилизаторов [15-17].

Это объясняется тем, что, во-первых, ультразвуковое воздействие на жидкофазную среду в режиме развитой кавитации изменяет в процессе синтеза наночастиц условия электрического пробоя между разрядными электродами в реакционной камере за счёт того, что кавитационные пузырьки в жидкости в электрическом поле способны выстраиваться в цепочки, изменяя таким образом среду с жидкофазной на парожидкостную; а сам разряд при этом имеет падающую вольт-амперную характеристику, схожую с вольт-амперной характеристикой аномального тлеющего разряда. Оптически это определяется в виде более интенсивного свечения разряда. Во-вторых, интенсивная ультразвуковая кавитация в процессе синтеза обеспечивает эффективное диспергирование образующихся частиц [15-17]. В случае ассоциации наночастиц производилось их дополнительное ультразвуковое диспергирование в водной среде в течение 1 мин.

Типичными параметрами разряда при синтезе наночастиц являются: напряжение постоянного тока 30-60 В, сила тока 3-5 А [15-17]. Такие параметры выбраны, с одной стороны, исходя из необходимости обеспечить устойчивое горение разряда, а с другой стороны – создать воспроизводимые условия для синтеза наночастиц.

На следующем этапе работы было проведено введение синтезированных в плазменном разряде наночастиц оксида цинка в полимерную матрицу для получения полимерных композиционных материалов и исследованы их физико-механические

свойства. В качестве матрицы на данном этапе использовался сополимер полиэтилена и винилацетата. Были получены композиционные материалы на основе наночастиц оксида цинка, причем использовались наночастицы, не обработанные ультразвуком и обработанные ультразвуком.

На Рис. 1 и Рис. 2 представлены данные исследований образцов полимерных плёнок на основе сополимера полиэтилена и винилацетата в качестве матрицы и наночастиц оксида цинка в качестве наполнителя методом рентгенофазового анализа.

По данным рентгенофазового анализа в образце присутствуют минимум две фазы. Сильно уширенный пик при $2\theta = 22^\circ$ соответствует фазе сложносоставного полимера. Также на дифрактограмме присутствуют пики при значениях 2θ : 31.29° , 34.68° и 36.50° , соответствующие фазе оксида цинка (JCPDS # 36-1451, структура вюрцит).

По данным рентгенофазового анализа в образце с наночастицами после ультразвуковой обработки также присутствуют фаза сложносоставного полимера (сильно уширенный пик при $2\theta = 21.2^\circ$) и пики при 2θ : 31.90° , 34.61° и 36.52° ,

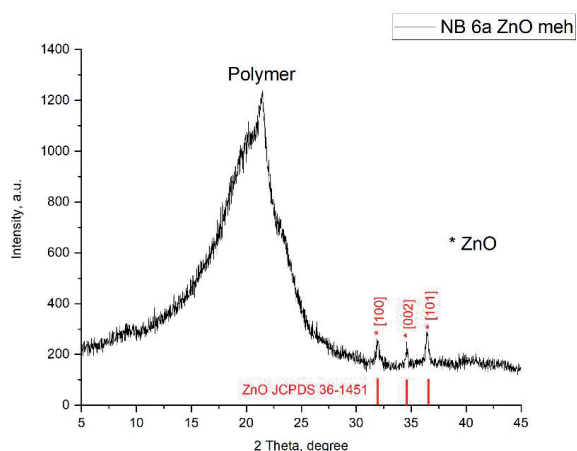


Рис. 1. Результаты исследования методом рентгенофазового анализа образца композиционного материала на основе наночастиц без обработки ультразвуком.

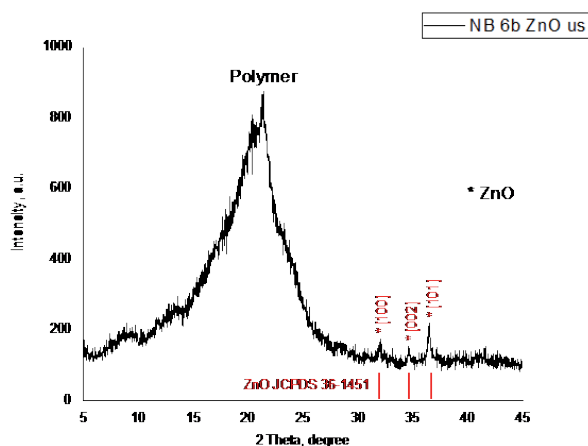


Рис. 2. Результаты исследования методом рентгенофазового анализа образца композиционного материала на основе наночастиц после обработки ультразвуком.

соответствующие фазе оксида цинка (JCPDS # 36-1451, структура вюрцит). Следует отметить некоторое снижение интенсивности пика, соответствующего полимеру по сравнению с данными Рис. 1, а также некоторое снижение интенсивности пиков, соответствующих фазе оксида цинка. Это может указывать на усиление взаимодействия поверхности наночастиц с полимером при использовании ультразвука, а также на снижение размера самих наночастиц наполнителя.

На Рис. 3 и Рис. 4 представлены данные исследований образцов

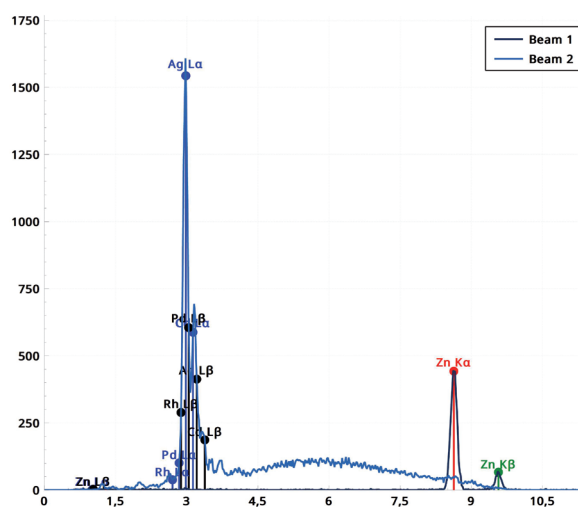


Рис. 3. Результаты исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа образца композиционного материала на основе наночастиц без обработки ультразвуком.

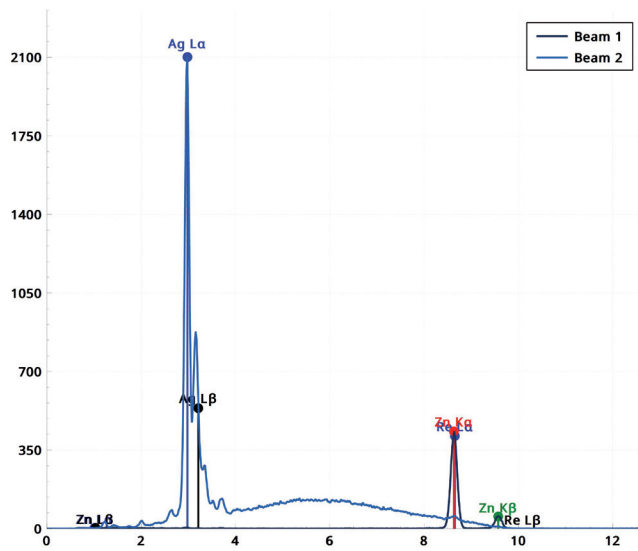


Рис. 4. Результаты исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа образца композиционного материала на основе наночастиц после обработки ультразвуком.

полимерных плёнок на основе сополимера полиэтилена и винилацетата в качестве матрицы и наночастиц оксида цинка в качестве наполнителя методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, в образце качественно подтверждено наличие наночастиц оксида цинка.

Рентгенофлуоресцентный анализ также качественно подтвердил присутствие оксида цинка в образце плёнки. При этом интенсивность пика повышается по сравнению с образцом, полученным на основе наночастиц без ультразвуковой обработки.

На **Рис. 5** и **Рис. 6** представлены данные исследований образцов полимерных плёнок на основе сополимера полиэтилена и винилацетата в качестве матрицы и наночастиц оксида цинка в качестве наполнителя методом сканирующей электронной микроскопии.

Метод сканирующей электронной микроскопии подтверждает, что наночастицы оксида цинка заключены внутри полимерной плёнки. При этом наблюдаются

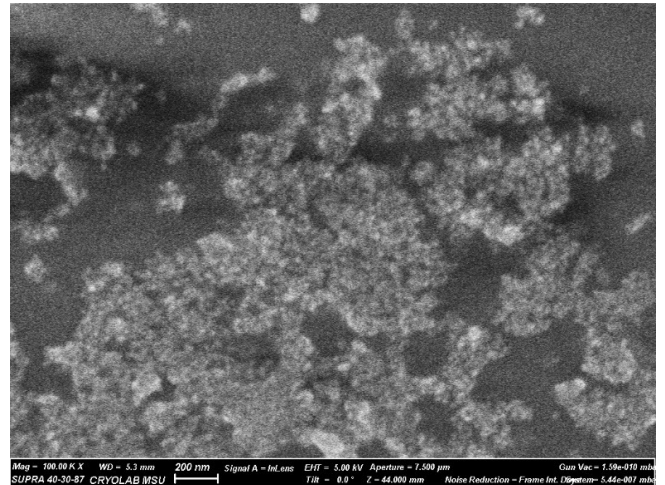


Рис. 5. Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии образца композиционного материала на основе наночастиц без обработки ультразвуком.

различия между образцами: в случае наночастиц без ультразвукового воздействия частицы сильнее агрегированы внутри композиционного материала и средний размер их визуально больше, чем в случае образца с наночастицами, подвергнутыми ультразвуковому воздействию.

Таким образом, в результате проведенных исследований методами физико-химического анализа показано, что активация поверхности частиц с помощью методов физического и физико-химического воздействия является важным

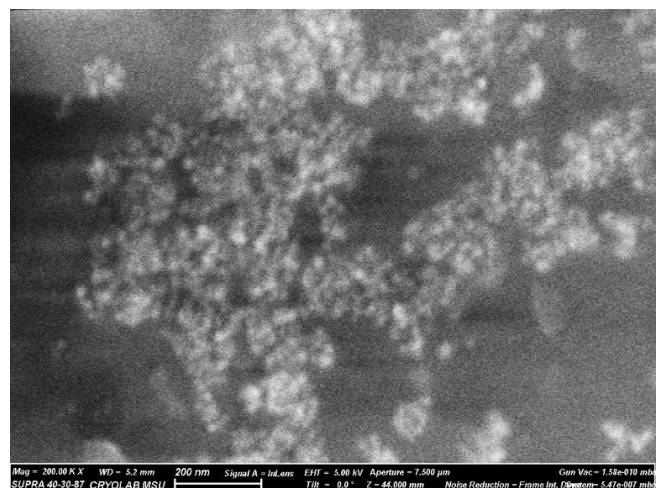


Рис. 6. Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии образца композиционного материала на основе наночастиц после обработки ультразвуком.

фактором, способным существенно повысить эффективность взаимодействия частиц наполнителя и полимерной матрицы. Среди физических методов следует отметить прежде всего воздействие интенсивного ультразвука. Применение методов, которые бы позволяли синтезировать частицы наполнителя с активированной поверхностью, способно дать большой импульс к получению композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками [15-17].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были получены и исследованы композиционные материалы в виде плёнок на основе наночастиц оксида цинка, не обработанных ультразвуком и обработанных ультразвуком. По данным рентгенофазового анализа в образце с наночастицами после ультразвуковой обработки отмечается некоторое снижение интенсивности пика, соответствующего полимеру. Это может указывать на усиление взаимодействия поверхности наночастиц с полимером при использовании ультразвука, а также на снижение размера самих наночастиц наполнителя. Рентгенофлюоресцентный анализ также качественно подтвердил присутствие оксида цинка в образце плёнки. При этом интенсивность пика повышается по сравнению с образцом, полученным на основе наночастиц без ультразвуковой обработки. Метод сканирующей электронной микроскопии подтверждает, что наночастицы оксида цинка заключены внутри полимерной плёнки. При этом наблюдаются различия между образцами: в случае наночастиц без ультразвукового воздействия частицы сильнее агрегированы внутри композиционного материала и средний размер их визуально больше, чем в случае образца с наночастицами, подвергнутыми ультразвуковому воздействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sai Krishna Samudrala C, Krishna Sai Radhi P, Murthy BS. Metal, ceramics and polymer nano-composites for various applications: A review. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 56(3):1120-1128. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.10.316.
2. Nanda T, Singh, Shelly D, Mehta R. Advancements in multi-scale filler reinforced epoxy nanocomposites for improved impact strength: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2021, 46:281-329.
3. Pavlović VB, Pavlović VP. Polymer-ceramic nanocomposites and converging technologies. *Encyclopedia of Materials: Composites*, 2021, 2:134-144.
4. Khare V, Srivastava S, Kamle S, Kamath GM. Effect of Filler Functionalization on the Thermo-Mechanical behavior of Polypropylene Nanocomposites. *Procedia Structural Integrity*, 2019, 14:215-225.
5. Pukanszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41:645-662.
6. Sharma M, Gao S, Mader E, Sharma H, Wei LY, Bijwe J. Carbon surfaces and composite interphases. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 102:35-50. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.07.005.
7. Wen Z, Xu C, Qian X, Zhang Y, Wang X, Song S, Dai M, Zhang C. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 486:546-554.
8. Salavagione HJ, Martinez G. Importance of covalent linkages in the preparation of effective reduced graphene oxide-poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Macromolecules*, 2011, 44:2685-2692.
9. Lin J, Sun C, Min J, Wan H, Wang S. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on surface physicochemical properties of carbon fiber reinforced polymer and its interfacial

- bonding strength with adhesive. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 12:199-205.
10. Rafiee MA, Rafiee J, Srivastava I, Wang Z, Song H, Yu ZZ, Koratkar N. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, 2010, 6(2):179-183. DOI: 10.1002/sml.200901480.
 11. Jeziorska R, Zielecka M, Gutarowska B, Zakowska Z. High density polyethylene composites filled with nanosilica containing immobilized nanosilver or nanocopper: thermal, mechanical, and bactericidal properties and morphology and interphase characterization. *Int. J. Polym. Sci.*, 2014, 10:1-13.
 12. Pourbeyram S, Mohammadi S. Synthesis and characterization of highly stable and water dispersible hydrogel-copper nanocomposite. *J. Non-Crystalline Solids*, 2014, 402:58-63.
 13. Xue B, Jiang Y, Li G. Preparation of Cu/Dickite/LLDPE nanocomposites and synergistic effect of exfoliated dickite and nano Cu in LLDPE matrix. *Polymer Composites*, 2013, 34(7):1061-1070.
 14. Cárdenas G, Diaz J, Meléndrez MF, Cruzat C, García A. Colloidal Cu nanoparticles/chitosan composite film obtained by microwave heating for food package applications. *Polym. Bull.*, 2009, 62:511-524.
 15. Bulychev NA. Preparation of Stable Suspensions of ZnO Nanoparticles with Ultrasonically Assisted Low-Temperature Plasma. *Nanosci. Techn.: An International J.*, 2021, 12(3):91-97.
 16. Bulychev NA, Kolesnik SA. Reinforcement of Polymer Composite Materials by Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized in Plasma Discharge under Ultrasonic Cavitation. *IOP Conf. Proc.*, 2022, 2231:012012.
 17. Bulychev NA. Study of Interaction of Surface-Active Polymers with ZnO Nanoparticles Synthesized in Ultrasonically Assisted Plasma Discharge. *Nanosci. Techn.: An International J.*, 2022, 13(1):55-65.
- Булывчев Николай Алексеевич**
доктор химических наук
Московский авиационный институт
4, Волоколамское ш., Москва 125993, Россия
E-mail: nbulychev@mail.ru
- Михайлов Юрий Геннадьевич**
кандидат технических наук
Московский институт электронной техники
1, пл.Шокина, Зеленоград 124498, Москва, Россия
E-mail: icc.miet@mail.ru.