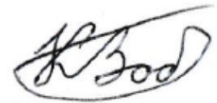


На правах рукописи



Зобов Константин Владимирович

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛОШНЫХ ТЕКУЧИХ СРЕД
С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (ИТПМ СО РАН)

Научный руководитель: Бардаханов Сергей Прокопьевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, ИТПМ СО РАН главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты: Рудяк Валерий Яковлевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (СИБСТРИН), профессор кафедры.

Новопашин Сергей Андреевич — доктор физ.-мат. наук, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, заведующий лабораторией.

Ведущая организация: Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

Защита состоится «30» марта 2018 г. в 11:30 часов на заседании диссертационного совета Д 003.035.02 при Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
https://itam.nsc.ru/upload/iblock/47f/ZobovKV_textdiss.pdf

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1, ИТПМ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета.

Тел: +7(383)330-06-74. Факс: +7(383)330-72-68. E-mail: klimchik@itam.nsc.ru.

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



С.А. Гапонов

Актуальность работы

Перспективным сырьем для современной бурно развивающейся области науки и техники — нанотехнологии, служащим для создания композиционных материалов с уникальными характеристиками, используемых в промышленности, являются нанопорошки. Вследствие особого взаимодействия со средой даже небольшие добавки наночастиц могут значительно улучшить механические свойства материалов: прочность, адгезию, твёрдость, вязкость, прозрачность, диэлектрическую проницаемость, спектральные характеристики переизлучения. Однако теоретические модели, описывающие эти эффекты, не завершены. Например, для усиленного влияния наночастиц на вязкость сплошных текучих сред слабо развиты модели, учитывающие, кроме размеров, влияние метода синтеза наночастиц. Кроме этого, одновременное влияние наночастиц на различные параметры осложняет измерение и описание каждого из эффектов. Так, например, специфические свойства рассеяния света могут влиять на измерения иных параметров среды с наночастицами оптическими методами, поэтому важным является развитие моделей и технологий исследования нанопорошков для дальнейшего развития способов их применения.

Изучение плёнок полимер-диспергированных жидких кристаллов (ПДЖК) также имеет особую актуальность, поскольку такие плёнки имеют широкий спектр применений как материал для создания голографических изображений и сенсорных покрытий, а также как более простая и дешёвая альтернатива ЖК-дисплеям. К сожалению, на современном этапе плёнки обладают невысокой прозрачностью и большой величиной рабочего напряжения. Улучшение этих свойств при помощи нанопорошков расширит области применения таких плёнок.

Таким образом, исследования взаимодействия наночастиц со сплошными средами и создание соответствующих моделей представляют ценность как для анализа фундаментальных аспектов поведения наночастиц, так и для развития технологий работы с ПДЖК-композитами.

Получение наночастиц реализуется множеством процессов и методик. Поэтому актуален вопрос о возможности замены одного порошка другим и о фак-

торах производственного процесса, вызывающих различие свойств нанопорошков одного и того же вещества. Прямые измерения сил взаимодействия наночастиц в условиях плотных сплошных сред сильно затруднены. В связи с этим актуальны экспериментальные исследования, использующие глобальные, а не микроскопические измерения, и создание моделей, описывающих влияние наночастиц на макропараметры сплошных текучих сред.

В настоящее время развивается перспективный высокопроизводительный газофазный метод синтеза наночастиц при испарении вещества длительным воздействием мощного электронного пучка с дальнейшей конденсацией паров в проходящем охлаждающем газе-носителе на уникальной установке, созданной на базе Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича и Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Указанным методом при соответствующих условиях могут быть получены нанопорошки разного химического состава, в том числе порошки чистых металлов в атмосфере инертного газа. При наличии ряда других методов получения требуется тщательный анализ получаемых нанопорошков с целью расширения областей их применения и определения места на рынке среди подобных нанопорошков. В настоящей работе изучены нанопорошки оксидов, которые получают при испарении в нормальной атмосфере, а также проведено сравнение нанопорошков одного вещества, полученных разными способами.

Цель работы

Исследование влияния добавок наноразмерных частиц разных методов синтеза на механические и оптические свойства дисперсных текучих сред: наножидкостей и полимер-диспергированных жидких кристаллов.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи

1. Рассмотреть и определить характеристики наночастиц, различающие нанопорошки одного вещества полученные разными способами.
2. Измерить вязкость жидкостей с добавкой наночастиц диоксида кремния разного размера, полученных испарением электронным пучком и пирогенным способом.

3. Определить параметры светорассеяния наножидкостями диоксида кремния в лабораторных условиях и непосредственно в процессе производства, изучить их связь с размерами и концентрацией наночастиц.

4. Исследовать характер и механизм влияния наноразмерных порошков оксидов на электрооптические свойства ПДЖК-композитов, такие как прозрачность, время отклика и поле срабатывания.

5. Проанализировать механизмы влияния наночастиц на наблюдаемые макропараметры дисперсионных текучих сред и провести обобщение принципов формирования моделей взаимодействия наночастиц с текучими средами.

Научная новизна результатов, представленных в диссертации

Произведено разностороннее экспериментальное исследование и модельное описание взаимодействия наночастиц, полученных различными методами, со сплошной средой.

Разработана гипотеза присоединенного слоя для анализа вязкости жидкостей с диспергированными наночастицами. Произведены расчёты толщины присоединённого слоя для частиц нанопорошков диоксида кремния, полученных разными методами.

Проведены измерения и сравнение прямого ослабления света и параметров динамического рассеяния света для гидрозолей наночастиц, полученных разными методами. Проанализировано возможное влияние присоединенного слоя на полученные расхождения в определении диаметра частиц.

Произведены измерения электрооптических свойств полимер-диспергированных жидкокристаллических плёнок, допированных различными нанопорошками. Создан программный модуль для обработки получаемых данных. Для анализа параметров плёнок применена модель разделения процесса перестроения ЖК в полимерной матрице на две моды — объёмную и пристеночную. Выявлено преимущественное влияние допирующих наночастиц на пристеночную моду.

Теоретическая и практическая значимость

Разработанные модели, представленные в диссертации, позволяют описывать взаимодействие наночастиц со средой и указывают пути контроля силы взаи-

модействия. Установлено, что в наноразмерных порошках величина и свойства поверхности играют бóльшую роль, чем размеры твёрдых частиц, не только при применении порошка как катализатора, но и при его применении как модификатора механических свойств среды. Контроль свойств поверхности и их соотношение с методиками производства становятся в этих условиях важнейшей задачей, решение которой определяет эффективность использования нанопорошков и их взаимозаменяемость.

Выявленная связь поведения нанопорошков разных методов производства с особенностями поверхности наночастиц позволит производить нанопорошки с заданными свойствами.

Показанная возможность применения теории Бэтчелора после учета поправки от присоединенного слоя позволит прогнозировать влияние на вязкость жидкостей наночастиц произведённых разными способами.

Созданные измерительные блоки и проведенные исследования светорассеивающих свойств нанофлюидов могут использоваться для контроля процесса производства синтезируемых наночастиц.

Исследования влияния добавок наночастиц на электрооптические свойства плёнок ПДЖК указывают на возможность улучшения этих свойств при помощи нанопорошков, что открывает новые возможности их применения. Разработанный программный модуль повышает скорость и точность анализа электрооптических свойств плёнок.

Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и на предприятиях, занимающихся синтезом нанопорошков и их использованием для модификации композитных материалов.

Достоверность результатов

В работе использованы сертифицированные приборы. Для измерения вязкости ротационным методом применён прибор «Smart» (Fungilab). Контроль величины удельной поверхности осуществлялся прибором адсорбционных измерений Сорби-М. Результаты сравнивались с данными просвечивающей электронной микроскопии. Для определения вида химических групп на поверхности наночастиц

использовались ИК- и ЭПР-спектроскопия. Измерения методом динамического рассеяния света проводились на приборе Brookhaven B90plus. Рассеивающие свойства золей измерялись на специально созданной установке. Для достижения наибольшей точности проводились многократные измерения. Использовалась стандартная методика измерения электрооптических свойств ПДЖК-композитов. Модель с использованием гипотезы присоединённого слоя для анализа измерений вязкости базируется на теории Бэтчелора, широко применяемой для микронных порошков. Анализ измерений рассеивающих свойств наножидкостей опирается на теорию рассеяния Рэлея, справедливую для наноразмерных частиц при использовании видимого света, и теорию Ламберта — Бугера — Бера справедливую для широкого круга задач.

Положения, выносимые на защиту

Экспериментальные результаты по измерению рассеяния света на наножидкости на основе наноразмерного диоксида кремния разных методов синтеза и их сопоставление со средним размером наночастиц.

Модель присоединённого слоя при анализе влияния наночастиц на параметры сплошной среды. Определяющая роль свойств поверхности наночастиц и присоединенного слоя при взаимодействии наночастиц со средой.

Модель двухскоростного представления процессов переориентации молекул жидких кристаллов в полимерной матрице. Связь этих процессов с распределением частиц в ПДЖК-композите.

Апробация работы

Основные результаты диссертации изложены в 26 печатных изданиях, из них 8 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК и в 18 работах, опубликованных в материалах всероссийских и международных конференций.

Материалы работы доложены и обсуждены на 26-ти мероприятиях, в том числе: международные конкурсы научных работ молодых учёных в области нанотехнологий (Москва, 2008, 2009); международные научные студенческие конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010, 2011, 2012); II Всероссийский семинар, НГАСУ (Сибстрин) (Новосибирск, 2010); Все-

российская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-18 (Красноярск, 2012); First International Conference on Advanced Nanocomposite for Construction Materials ICNC (India, 2013); International Congress on Particle Technology PARTEC 2013, NurnbergMesse (Germany, 2013); 17th International Conference on the Methods of Aerophysical Research (ICMAR 2014) (Novosibirsk, 2014); 2nd USA International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials (NANOSMAT-USA), Rice University (USA, 2014); VI Всероссийская конференция «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (CLAPT-2015) (Новосибирск, 2015); The 13th Asian Symposium on Visualization (ASV-13) (Novosibirsk, 2015); 1st Joint Chinese-Mongolian-Russian International Conference on Functional Materials and 4th International Conference on Materials Science (ICMS-2015) (China, 2015); International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (ICFMFEI-2015) (Novosibirsk, 2015); Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure» (Japan, 2016); 7-я международная научная школа молодых ученых «Волны и вихри в сложных средах» (Москва, 2016).

Связь с государственными программами и НИР

Работа по теме диссертации выполнена автором в соответствии с планами научно-исследовательских работ по темам: "Численные и экспериментальные исследования ударно-волновых нагружений гетерогенных и композитных сред и физико-химические взаимодействия на границах" (шифр 0323-2014-0012); "Разработка физических принципов получения наночастиц. Физико-химические свойства наночастиц, материалов с их использованием" (Минобрнауки РФ, шифр 16.1930.2014/К); "Создание конструкционных композитных материалов на основе наноразмерных порошков" (Минобрнауки РФ, шифр 8020); "Влияние модификации поверхности наночастиц на прочностные характеристики конструкционных материалов" (Минобрнауки РФ, шифр 8885).

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка цитируемой литературы (102 источника, их них 54 на английском языке) и изложена на 133 страницах машинописного текста, включая 3 таблицы и 47 рисунков.

Личный вклад автора

Лично автором предложена физическая модель присоединённого слоя, экспериментальная и аналитическая часть исследования рассеяния света жидкостными и газовыми дисперсиями наночастиц, создание программного модуля и обработка экспериментальных данных по электрофизическим свойствам ПДЖК, разработка модели распределения и влияния наночастиц на ПДЖК. Постановка задач и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., проф. С.П. Бардахановым.

Содержание работы

Во введении представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации материалов диссертации.

В главе 1 представлены общие сведения о нанопорошках, указаны области и способы их применения. Проводится обзор существующих теоретических подходов к описанию влияния наночастиц на среду, в которой они диспергированы. Приводится обзор современного уровня исследований и литература по теме исследований, приведённых в следующих главах диссертации.

В главе 2 проводится описание используемых в работе образцов наноматериалов. Для экспериментальной работы выбраны наноразмерные порошки диоксида кремния Таркосил [Bardakhanov et al., 2006] (Серия Т), с удельной поверхностью 53, 74, 96, 123, 150 м²/г и коммерческие порошки Аэросил (Серия А) (“Evonik Industries” [Bode, Ferch, 1989]) с удельной поверхностью 90, 120, 200, 300, 380 м²/г. Распределение частиц по размерам и параметры порошков контролировались просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и методом адсорб-

ции (метод БЭТ). Рассматриваются работы, проведённые с используемыми нанопорошками, показывающие, что нанопорошки, полученные различными методами, могут отличаться по следующим характеристикам: размер частиц, удельная поверхность, кристаллическая и дефектная структуры, активные группы на поверхности частиц. Описываются методы контроля параметров нанопорошков, результаты которых использованы в работе: электронный парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, прочность композитов. Рассматриваются особенности работы с наночастицами, методы борьбы с агломерацией в наножидкости.

В главе 3 содержатся результаты собственных измерений вязкости. Формулируется модель присоединённого слоя, позволяющая адаптировать для дисперсий наночастиц теорию Бэтчеллора [Batchelor, 1977], дающую для суспензий с микрочастицами наиболее близкое к экспериментальному значение относительной вязкости.

Представлены данные по измерению вязкости жидкостей, содержащих наноразмерные порошки. В качестве дисперсионной среды использована дистиллированная вода. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре «Smart» (Fungilab) при температуре 25 С° для воды. Кроме этого, для сопоставления использованы данные по измерению вязкости этиленгликоля с наночастицами серии Т из работы [Rudyak et al., 2013].

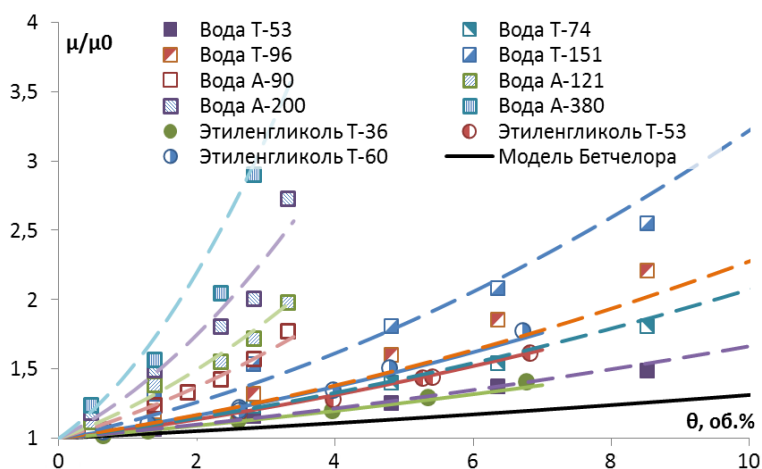


Рис. 1. Сравнение экспериментальной зависимости относительной вязкости жидкости от объёмной концентрации наночастиц с зависимостью, рассчитанной по формуле (2) с учётом присоединённого слоя

Экспериментальные значения относительной вязкости μ/μ_0 в зависимости от объёмной концентрации дисперсионной фазы ψ_p значительно превышают величины, рассчитанные по формуле Бэтчелора, широко применяемой для суспензий с микрочастицами (рис. 1):

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2,5 \psi_p + 6,25 \psi_p^2 . \quad (1)$$

В качестве механизма взаимодействия предлагается адгезия жидкости на поверхности твёрдых включений наночастиц, приводящая к снижению мобильности молекул дисперсионной среды, находящихся рядом с частицами. Подставляя в (1) вместо ψ_p выражение с учётом присоединённого слоя, получаем, что относительная вязкость в предположении независимости δ и ρ_p от размера частиц должна описываться выражением

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2,5 \psi_p (1 + K) + 6,25 \psi_p^2 (1 + K)^2 , \quad (2)$$

где K – поправка, определяемая толщиной присоединённого слоя δ , плотностью частиц ρ_p , удельной поверхностью $S_{уд}$ и распределением частиц по размерам $f(D)$ (из анализа данных просвечивающей электронной микроскопии взята функция Рэля). Поправка имеет следующее выражение:

$$K = \delta \rho_p S_{уд} + \frac{\pi}{8} (\delta \rho_p S_{уд})^2 + \frac{\pi}{48} (\delta \rho_p S_{уд})^3 . \quad (3)$$

Толщины присоединённого слоя рассчитаны согласно выражениям (2) и (3) по аппроксимации экспериментальных зависимостей вязкости воды, содержащей наночастицы разного размера и производства (рис. 2).

Для нанопорошков Таркосил видно, что толщина присоединённого слоя примерно одинакова у порошков различных размеров. В среднем толщина присоединённого слоя δ в воде – 6 ± 1 нм, в этиленгликоле – $7,9 \pm 0,8$ нм. Для нанопорошков Аэросил прослеживается зависимость толщины присоединённого слоя от размера частиц. Это свидетельствует о различных свойствах поверхности порошков, полученных по разным технологиям.

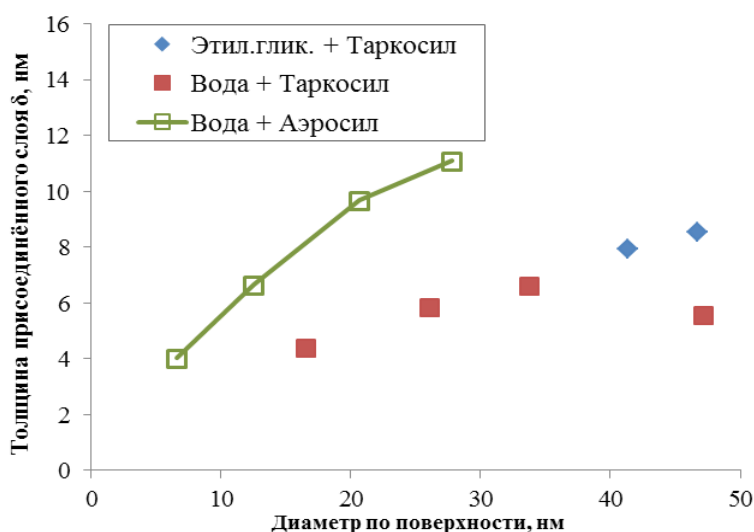


Рис. 2. Толщина присоединённого слоя для частиц разных диаметров, полученная из анализа вязкости

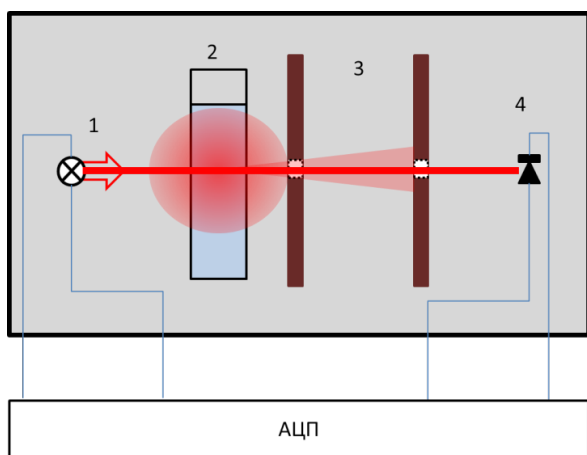


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для измерения интенсивности проходящего через гидрозоль света: 1 - лазер с длиной волны 650 нм; 2 - кювета с наножидкостью; 3 - диафрагмы; 4 - фотодиод.

Обосновываются выбор теории рассеяния и схема установки для определения рассеивающих свойств наножидкости (рис. 3).

Приведена серия измерений интенсивности света, проходящего через наножидкости, для создания которых использовали нанопорошки диоксида кремния с различными значениями удельной поверхности, полученные по нескольким методикам, диспергированные в дистиллированной воде при помощи ультразвука.

Экспериментальные данные хорошо ложатся на экспоненциальные кривые, что вполне согласуется с теорией рассеяния Рэлея. Определяемый по ней размер отличается от вычисленного по удельной поверхности (рис. 4) и может сильно зависеть от используемых в расчете констант, таких как диэлектрическая проницаемость материалов.

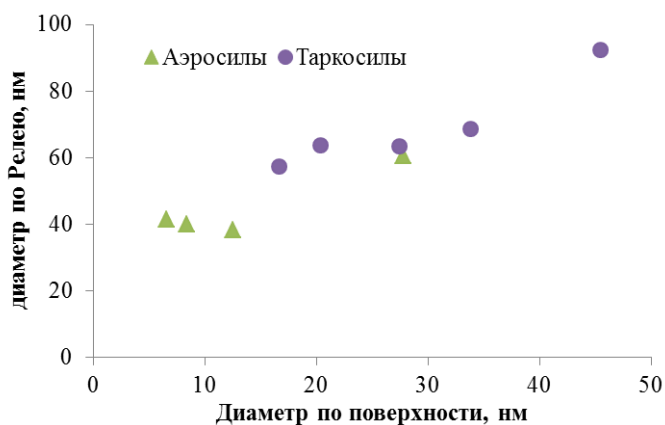


Рис. 4. Сравнение диаметра частиц по рассеянию и по удельной поверхности

В главе 4 описываются измерения рассеяния видимого света на наножидкостях, содержащих также наночастицы Аэросил и Таркосил. Проводится анализ применимости теории Рэлея для описания рассеяния на наножидкостях. Приводятся результаты измерения динамического рассеяния данными наножидкостями. Описывается опыт применения рассеяния для анализа воздушного потока наночастиц в процессе производства.

Результаты измерения методом динамического рассеяния света (рис. 5) показывают, что в отличие от прямого рассеяния эффективные размеры частиц отличаются для нанопорошков, полученных разными методами. Это говорит о возможном влиянии предполагаемого присоединённо-

го слоя на подвижность наночастиц в среде.

Во второй части главы описывается опыт применения дополнительного модуля для определения рассеяния света на воздушном потоке наночастиц (схема на рис. 6) на базе установки по получению нанопорошка диоксида кремния путём испарения вещества электронным пучком. Описана специфика потока, связанная с малой агломерированностью наночастиц и высокой однородностью их распределения. Приведена методика обработки измеряемых сигналов светорассеяния. Конструкция измерительного модуля позволяла наблюдать за изменением широкого спектра параметров, включая рассеяние, при получении порошка в реальном времени. Последующая обработка собранных данных производилась через набор специально написанных программ.

Из полученных результатов (табл. 1) следует, что рассеяние света определяется концентрацией частиц, так как их размер (удельная поверхность) меняется слабо. Модуль может применяться на установке для контроля концентрации наночастиц в потоке, однако, учитывая опыт работы с наножидкостями, определить размер частиц невозможно без дополнительной тарировки параметров светорассеяния.

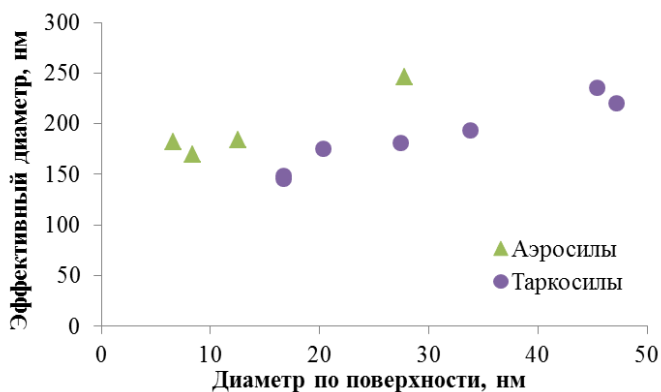


Рис. 5. Сравнение диаметра частиц по динамическому рассеянию и по удельной поверхности

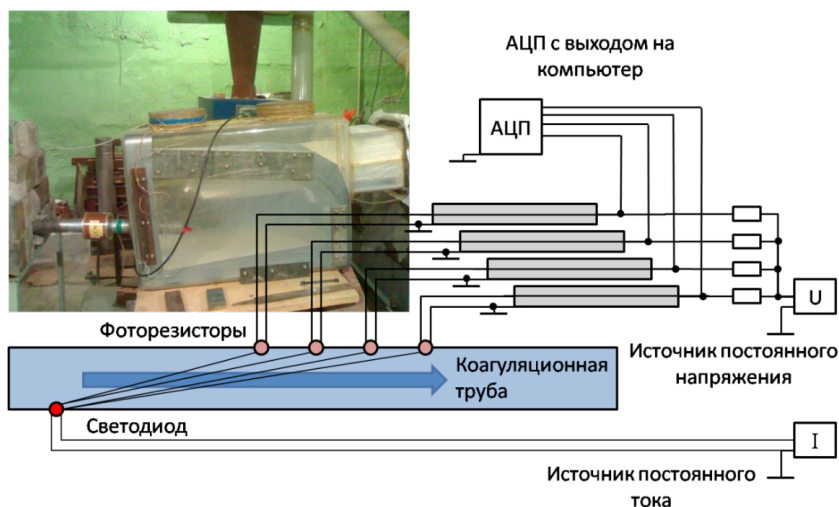


Рис. 6. Фотография и схема модуля для исследования светорассеивающих свойств аэрозоля нанопорошка диоксида кремния на производственной установке

Таблица 1. Влияние задаваемых в эксперименте параметров на результаты измерений параметров рассеяния и удельную поверхность

Задаваемые параметры получения нанопорошка			Результаты обработки экспериментальных данных			Контрольные измерения	
Добавка	Ток пучка, мА	Расход воздуха, л/мин	Коеф. роста относ. сопротивления		γ^*c , 1/м	Удельная поверхность, м ² /г	Производительность, г/час
			R1	R2			
отсутствует	10	20	0,05	0,02	3,4	33,5	1,8
отсутствует	12	40	0,33	0,28	6,9	46	2,9
отсутствует	14	40	0,66	0,70	11,2	40	8,2
Вода (240 г/час)	10	40	0,04	0,28	3,7	53	–
Вода (<240 г/час)	12	20	0,04	0,04	3,7	47	–
ТЭОС	14	30	0,49	0,37	3,1	39	–

В главе 5 приведён анализ поведения наночастиц в сложной двухкомпонентной смеси ПДЖК, результаты измерений электрооптических свойств [Жаркова, Сонин, 1994] ПДЖК-плёнок и модель процесса модификации их наночастицами. Исследованы возможности допирования ПДЖК на основе полимерной матрицы ПВА и ЖК-наполнителя 5СВ нанопорошками SiO₂, TiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃.

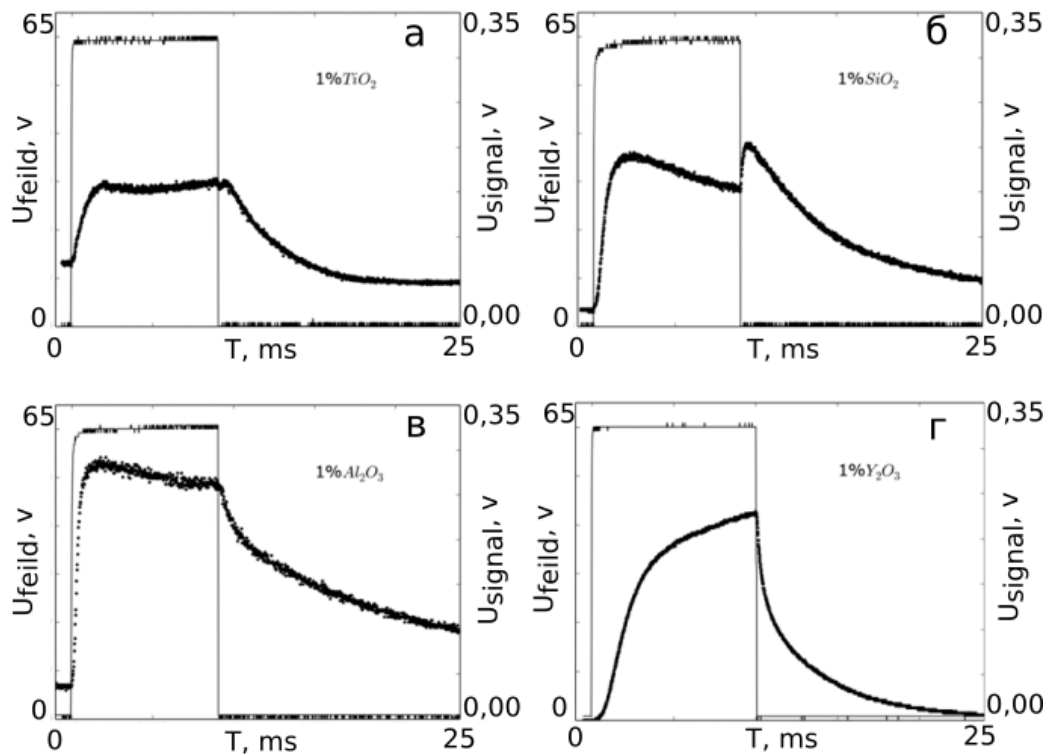


Рис. 7. Осциллограммы оптического отклика ПДЖК-композиата с добавками 1% нанопорошков: TiO₂ (а), SiO₂ (б), Al₂O₃ (в), Y₂O₃ (г).

Левая шкала – управляющий сигнал, правая – отклик.

Охарактеризованы результаты измерения прозрачности плёнок, времён отклика, величин поля срабатывания в зависимости от типа и количества добавок. Показано неоднозначное влияние добавок на электрооптические параметры плёнок ПДЖК. Различия наблюдаются даже в форме откликов плёнок (рис. 7).

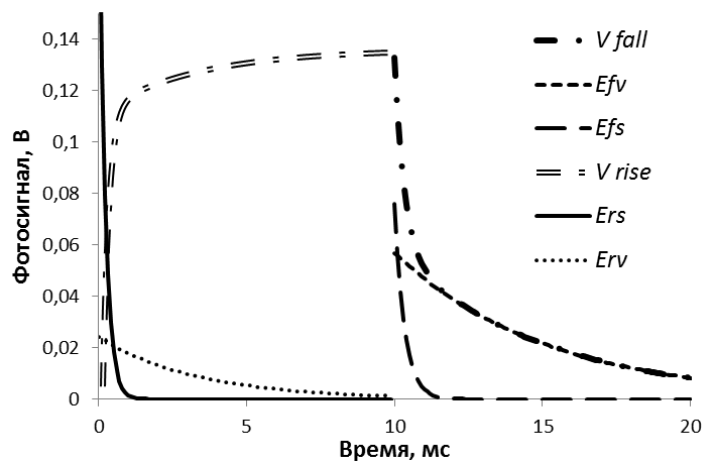


Рис. 8. Схема аппроксимации сигнала оптического отклика ПДЖК-композиата экспонентами по формулам (4) и (5)

Для описания эффекта влияния нанопорошков Al_2O_3 , полученных методом испарения электронным пучком, удалось построить и апробировать модель разделения процесса перестроения (рис. 8) на два подпроцесса: перестроение приповерхностного слоя ЖК и объёмной части (индексы s и v соответственно). Эти области отличаются силой связи со стенкой полимерной капсулы и, как следствие, скоростью переориентации молекул ЖК (показатель G). Это позволило разделить расчётную модель для спада и подъёма (индексы $fall$ и $rise$ соответственно) сигнала $V(T)$ на две составляющие в форме спадающих экспонент (E_{xx}):

$$V_{fall} = E_{fs} + E_{fv} = A_s e^{G_{fs}(T+W_s)} + A_v e^{G_{fv}(T+W_v)}, \quad (4)$$

$$V_{rise} = V_0 - E_{rs} - E_{rv} = V_0 - A_s e^{G_{rs}(T+W_s)} - A_v e^{G_{rv}(T+W_v)}. \quad (5)$$

Учитывая существующие формулы расчёта времён срабатывания плёнок:

$$G_r = \Delta \varepsilon E^2 / \gamma_1 + k_{33} (l^2 - 1) / \gamma_1 a^2 \rightarrow G_{rs} + G_{rv}, \quad (6)$$

$$G_f = k_{33} (l^2 - 1) / \gamma_1 a^2 + 0 \rightarrow G_{fv} + G_{fs}, \quad (7)$$

удалось сопоставить полученные при обработке данных измерений результаты с параметрами ПДЖК-композиции (здесь k_{33} – коэффициент упругости, l – отношение полуосей капсулы, $\Delta \varepsilon$ – диэлектрическая анизотропия ЖК, a – большая полуось капсулы, γ_1 – коэффициент вращательной вязкости нематического ЖК).

Из анализа сигналов откликов вычислены параметры функций спада и подъёма (табл. 2).

Таблица 2. Данные по расчётным параметрам плёнок ПДЖК

Удельная поверхность нанопорошка, м ² /г	Показатели функции спада		Показатели функции подъёма	
	G_{fv}	G_{fs}	G_{rv}	$G_{rs} (\Delta\varepsilon/\gamma_1)$
без добавки	0,31	178	0,45	0,081
39	0,23	3,2	0,48	0,32
53	0,22	6,3	0,3	0,28
114	0,19	7,1	0,34	0,22

Отмечено, что чем ниже скорость спада G_{fs} (приповерхностного перестроения), тем больше коэффициент при квадратичном росте показателя G_{rs} . Это свидетельствует об уменьшении силы сцепления ЖК с полимером, вызванном добавкой нанопорошка оксида алюминия, полученного испарением электронным пучком.

Данные показывают существенное влияние нанопорошков на скорость пристеночного процесса (G_{fs} , G_{rs}), а значит, на силу сцепления полимера с жидким кристаллом в приповерхностной области жидкокристаллических капель в полимерной матрице. Сделан вывод о преимущественном расположении наночастиц на поверхности капель ЖК в композите.

Заключение

В работе проведены физико-химические исследования свойств наноразмерных порошков (нанопорошков) оксидов Таркосил, полученных оригинальным газофазным методом испарения твердых исходных материалов электронным пучком в газовом потоке при атмосферном давлении и последующей конденсации паров в виде наночастиц, в сравнении с характеристиками нанопорошков, произведенных другими способами. Изучены эффекты влияния наночастиц на свойства различных сплошных текучих сред, в которых они диспергировались. Основные выводы из проведенных исследований сводятся к следующему.

1. Нанопорошки исследованы методами электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, адсорбционным методом. Подтверждено, что порошки, получаемые с использованием электронного пучка, имеют особенности, связанные главным образом со строением поверхности наночастиц. Они сводятся к раз-

личиям в количестве и структуре ОН-групп, адсорбционных и донорных центров, от которых зависят активные свойства поверхности нанопорошков.

2. Проведены систематические измерения динамической вязкости дистиллированной воды и эпоксидных смол при их модификации нанопорошками диоксида кремния Таркосил, полученными методом испарения электронным пучком, и Аэросил, полученными пирогенным способом, с объемной концентрацией наночастиц в диапазоне до 20%, с удельными поверхностями нанопорошков от 50 до 380 м²/г. Обнаружено, что дисперсии с нанопорошками Таркосил имеют существенно меньшую вязкость, чем жидкости, модифицированные наночастицами Аэросил.

3. Предложен подход, основанный на введении понятия присоединенного слоя на поверхности наночастиц, увеличивающего их эффективный размер. С использованием предложенного подхода получены поправки, позволившие получить совпадение теории Бэтчелора с экспериментальными данными и распространить ее на наножидкости. Кроме того, в результате вычислены размеры присоединенных слоев в различных жидкостях для наночастиц различной природы и размеров. Анализ данных динамического рассеяния света был использован для подтверждения состоятельности подхода с введением присоединённого слоя.

4. Созданы экспериментальные установки и методики для анализа светорассеивающих свойств с применением теории Рэлея сред, содержащих нанопорошки. Получено, что для конкретного нанопорошка возможно установление соответствия между рассеянием света и концентрацией наночастиц, однако уровень рассеяния не соответствует размерам частиц, определяемым из теории Рэлея, без привлечения дополнительных гипотез либо корректировки оптических параметров материала.

5. Проведены исследования влияния добавок наночастиц оксидов TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃ на электрооптические свойства плёнок полимерно-дисперсных жидких кристаллов (ПДЖК) на основе полимера ПВА и нематического ЖК - 5СВ. Установлено, что в зависимости от вещества и свойств нанопорошков они могут

оказывать существенное положительное влияние на светопропускание, время отклика, пороговое электрическое поле перестройки композиции в целом.

6. Показано на примере анализа электрооптического сигнала плёнок, модифицированных нанопорошками оксида алюминия с различными размерами наночастиц, полученных методом испарения электронным пучком, что процесс перестроения ЖК в полимерной матрице делится на два процесса, отличающихся по скорости протекания. Эти процессы связаны с существованием поверхностной и объёмной области капли ЖК. Установлено, что наночастицы оказывают влияние только на приповерхностную область капли, на которой они концентрируются.

Список основных публикаций по теме диссертации

Материалы работы, опубликованные в рецензируемых журналах

1. Zobov K.V., Zharkova G.M., Syzrantsev V.V. Effect of dopant nanoparticles on reorientation process in polymer-dispersed liquid crystals // *Europhysics Letters*. 2016. Т. 113. № 2. С. 24001.

2. Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Особенности измерения размеров частиц в гидрозолях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами // *Вестник НГУ: Серия Физика*. 2016. Т. 11. № 4. С. 68-77.

3. Завьялов А.П., Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Присоединённый слой и вязкость наножидкостей // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 460. № 3. С. 290–292.

4. Завьялов А.П., Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Концепция полной поверхности при получении и применении нанопорошка диоксида кремния // *Вестник НГУ: Серия Физика*. 2014. Т. 9. № 4. С. 80–88.

5. Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Обанин В.В., Соболева К.Н., Труфанов Д.Ю. Исследование оптических свойств водного раствора наноразмерного порошка диоксида кремния // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 228–233.

6. Жаркова Г.М., Зобов К.В., Романов Н.А., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Полимерно-жидкокристаллические композиты, допированные нанопорошками неорганических оксидов // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 5-6. С. 37–42.

7. Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Обанин В.В., Труфанов Д.Ю. Исследование электрофизических свойств наноразмерных порошков диоксида кремния, оксида алюминия и никеля // Вестник НГУ: Серия Физика. 2009. Т. 4. № 1. С. 75–79.

8. Бардаханов С.П., Володин А.М., Зобов К.В., Кенжин Р.М., Лысенко В.И. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса нанопорошков оксида алюминия и других, полученных испарением электронным пучком // Вестник НГУ: Серия Физика. 2010. Т. 5. № 1. С. 97–101.

Результаты работы, опубликованные в материалах конференций

1. Zobov K. V., Zavjalov A.P., Syzrantsev V. V. Influence of the surface of distributed nanoparticles on the macroparameters of media // Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure”: abstr. Sendai, 2016. P. 33.

2. Зобов К.В., Сызранцев В.В., Завьялов А.П., Труфанов Д.Ю., Бардаханов С.П. Влияние наночастиц диоксида кремния различных способов получения на оптические и реологические свойства жидкостей // Волны и вихри в сложных средах: 7-я международная научная школа молодых ученых; 30 ноября — 02 декабря 2016 г., Москва: Сборник материалов школы. - М.: ПРИНТ ПРО, 2016. С. 80-82. ISBN 987-5-91741-186-6.

3. Зобов К.В. Определение средних размеров частиц нанопорошков с помощью оптических методов // Материалы XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика. Новосибирск: НГУ, 2010. С. 285.

4. Зобов К.В. Исследование потока аэрозоля нанопорошка с помощью оптических методов // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика. Новосибирск: НГУ, 2011. С. 34.

5. Зобов К.В., Кенжин Р.М. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса нанопорошков оксида алюминия и других веществ, полученных методом испарения электронным пучком // Сборник тезисов докладов участников

Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. М., 2009. С. 607.

6. Зобов К.В. Кенжин Р.М. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса нанопорошков оксида алюминия и других веществ // Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий: Тезисы докладов II Всероссийского семинара (ФОМН-2010). Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2010. С. 57.

7. Зобов К.В. Исследование потока аэрозоля нанопорошка в процессе производства // Материалы 50-й Юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика неравновесных процессов. Новосибирск: НГУ, 2012. С. 14.

8. Зобов К.В. Завьялов А.П. Исследование с использованием оптических методов потока аэрозоля нанопорошка в процессе производства методом испарения электронным пучком // Сборник тезисов, материалы Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-18). Екатеринбург: изд. АСФ России, 2012. С. 244.

9. Zobov K.V. Usage of the laser beam scattering for the analysis of nanopowder sol // The 13th Asian Symposium on Visualization: abstr. Novosibirsk, 2015 P. 279-280.

10. Zobov K.V., Zavyalov A.P., Bardakhanov S.P. Nanopowder aerosol parameters in the production process [Электронный ресурс] // Int. Congress on Particle Technology (PARTEC 2013): abstr. Nurnberg, 2013. CD-ROM

11. Zobov K.V., Bardakhanov S.P. Light scattering parameters of the nanoparticle aerosol // Int. Conf. on the Methods of Aerophys. Research: abstr. Pt II. Novosibirsk, 2014. P. 244-245.

12. Syzrantsev V.V., Zavyalov A.P., Zobov K.V., Brusentseva T.A., Philippov A.A., Bardakhanov S.P. The influence of the surface properties of nano-SiO₂ on intermolecular forces in epoxy resin // First Int. Conf. on Advanced Nanocomposite for Construction Materials (ICNC 2013): abstr. Kottayam, 2013. P. 59.

13. Завьялов А.П., Зобов К.В., Обанин В.В., Соболева К.Н., Науменков В.А., Шibaев А.А. Функциональные материалы с использованием нанопорошков //

Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. М., 2008. С. 115.

14. Обанин В.В, Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П., Зобов К.В. Методы исследования движения нанодисперсных сред и определение их основных макро и микропараметров // Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. М., 2008.

15. Zav'yalov A.P., Zobov K.V., Syzrantsev V.V., Bardakhanov S.P. Associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // Int. Conf. on the Methods of Aerophys. Research: abstr. Pt II. Novosibirsk, 2014. P. 235-236.

16. Bardakhanov S.P., Trufanov D.Yu., Zavyalov A.P., Zobov K.V., Syzrantsev V.V. Flow and Rheology of Nanopowders and Nano- Liquids [Электронный ресурс] // 2nd USA Int. Conf. on Surfaces, Coatings and NanoStructured Materials (NANOSMAT-USA): abstr. Houston, 2014. P. 197. CD-ROM

17. Zavjalov A.P., Syzrantsev V.V., Zobov K.V., Bardakhanov S.P. Influence of the associated liquid layer on the nanoparticle agglomeration and nanofluid viscosity // Int. Conf. on Functional Materials for Frontier Energy Issues (ICFMFEI-2015): abstr. Novosibirsk, 2015. С. 64.

18. Жаркова Г.М., Зобов К.В., Сызранцев В.В., Романов Н.А. Исследование возможностей допирования нанопорошками неорганических оксидов полимерно-жидкокристаллических композитов // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: доклады VI Всероссийской конференции. Новосибирск, 2015. С. 33.

19. Zobov K.V., Bardakhanov S.P., Nomoev A., Bazarova D. Light scattering on the electron beam produced nanoparticle aerosol and hydrosol // The book of 1st Joint Chinese-Mongolian-Russian Int. Conf. on Functional Materials and 4th Int. Conf. on Materials Science (ICMS-2015): abstr. Hohhot, 2015. P. 47-52.

Список цитируемой литературы

1. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A. V, Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V. V. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2006. V. 132. № 1-2. P. 204-208.
2. Batchelor G.K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. № 01. P. 97.
3. Bode R., Ferch H. Basic characteristics of Aerosil fumed silica // Tech. Bull. Fine Particle. 11. 1989. P. 1–70.
4. Rudyak V.Y., Dimov S. V., Kuznetsov V. V., Bardakhanov S.P. Measurement of the viscosity coefficient of an ethylene glycol-based nanofluid with silicon-dioxide particles // Dokl. Phys. 2013. V. 58. № 5. P. 173–176.
5. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.

Ответственный за выпуск К.В. Зобов

Подписано в печать 24.01.2018
Формат бумаги 60×84/16, Усл. печ. л. 1.4
Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 2

Отпечатано в типографии ООО «Параллель»
630090, Новосибирск, Институтская, 4/1