

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова»

На правах рукописи



СЫЗРАНЦЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, С ДИСПЕРСИОННОЙ
СРЕДОЙ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Грозный – 2023

Диссертация выполнена в научно-исследовательском центре коллективного пользования «Нанотехнологии и Наноматериалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова».

Научный консультант:

Бардаханов Сергей Прокопьевич

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича» Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Сычев Максим Максимович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет)»

Борознина Наталья Павловна

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор Института приоритетных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный университет»

Чаусов Денис Николаевич

доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий лабораторией фотоники и органической электроники Центра биофотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей физики им. А.М. Прохорова» РАН, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «**Институт химии твердого тела и механохимии**» Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «09» февраля 2024 года в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.320.03 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте www.kubsu.ru ФГБОУ ВО «Кубанского государственного университета».

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.320.03,
доктор физико-математических наук

М.В. Зарецкая



Общая характеристика работы

Актуальность

В настоящее время наночастицы используются во многих отраслях промышленности, включая биомедицину, батареи, керамику, композиты, магнетизм, буровые растворы, твердое топливо и т.д. Даже небольшое количество наноразмерных добавок может значительно изменить такие свойства, как механическая прочность, вязкость, термо- и электропроводность, термическая стабильность, магнитные характеристики и т.д. и существенно изменить условия их технологического использования.

В литературе представлено значительное количество экспериментов по варьированию как базового материала, так и концентрации, размера и формы частиц, их химического состава. В то же время многие эксперименты разных научных групп приходят в противоречие друг с другом и дают неповторяющиеся результаты.

В настоящее время существуют десятки, а для некоторых веществ, сотни методов синтеза наночастиц. Каждый из них осуществляется при определенных условиях, приводящих к формированию частиц со своей кристаллической и поверхностной структурой. Например, в газофазных методах основными управляющими параметрами являются температура, скорость охлаждения и природа диспергирующей среды, а в жидкой фазе, в частности в растворах, появляются также параметры концентрации раствора, рН среды, наличие ПАВ.

Кроме размерных параметров, химической чистоты, кристаллографической фазы существенными оказываются активные поверхностные центры, например, кислотные центры Льюиса или Бренстеда (ЛКЦ или БКЦ) разной силы. Кроме того, наночастицы могут быть смесью кристаллических фаз (например, при синтезе наночастиц оксида алюминия плазмохимическим методом может получиться смесь δ , θ и других фаз), либо рентгеноаморфными, представляя собой смесь хаотически расположенных фаз, что приводит к особенностям поверхностной энергии у таких смешанных частиц.

Но на практике эти факторы оказываются недооцененными, за исключением только лиофобности, хотя они и играют огромную роль в вопросах взаимодействия частиц с дисперсионной средой. В результате синтезированные различными методами частицы имеют разную эффективность применения, и потребители вынуждены выбирать их среди множества аналогов в процессе непосредственных испытаний. При отсутствии единого метода характеристики наночастиц это оказывается единственным достоверным методом.

Так как для производства особую ценность представляют частицы малого размера, то в газофазных методах для этого приходится повышать скорость охлаждения испаренных материалов, что создает высокую неоднородность температуры в зоне реакции, рост кластеров не успевает завершиться, и частица как бы замерзает в метастабильном состоянии, имея соотношение поверхностной и объемной энергий, недостижимое при медленном охлаждении. Наночастица в таком случае может состоять из кластеров с различной поверхностной энергией.

На практике высокая восприимчивость нанообъектов к условиям синтеза приводит к неопределенности свойств поверхности, форм и размеров частиц. К сожалению, какого-либо отдельного параметра, на который можно было бы ориентироваться в рамках серийного производства и при разработке технологических процессов, пока нет.

В работах Е.Ф. Шеки и В.Д. Хаврюченко показано, что изменение условий синтеза у наноразмерного диоксида кремния (SiO_2) приводит к изменению внешней формы агломератов частиц с плотноупакованной формой, характерной для аэросилов, на ленточную форму, характерную для силикагелей. В том числе группы $-(\text{OH})_2$ трансформируются в группы $-\text{OH}$, что существенно изменяет активность поверхности частиц. В работах Б.М. Смирнова, В.Ф. Киселева, Суздалева И.П. показано, что даже небольшое изменение структуры и строения поверхности дисперсных материалов может приводить к изменению их свойств. В работах М.М. Сычева выявлена количественная взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности проводников, диэлектриков и люминофоров и электрическими и люминесцентными свойствами композитов на их основе

(электропроводность, порог перколяции, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, яркость свечения). В работах Н.В. Каманиной показано, что допирование наночастицами формирует межмолекулярный комплекс с переносом заряда в среде жидких кристаллов (ЖК), приводя к образованию повышенного дипольного момента и повышенной поляризуемости, что, несомненно, связано со свойствами поверхности наночастиц. В работах В.Я. Рудяка проведены исследования наножидкостей с широким спектром наночастиц. Показано, что вязкость наножидкостей не описывается классическими теориями и зависит не только от концентрации наночастиц, но также от их размера. Методом молекулярной динамики им было показано, что коэффициент вязкости наножидкостей зависит также от материала наночастиц.

Таким образом, наночастицы не могут считаться идентичными как при исследованиях, так и при практическом использовании, только на основе химического состава и кристаллической структуры. Такая особенность делает затруднительным непосредственное сравнение характеристик композита, вызванных разными наполнителями.

Цель работы состоит в выявлении закономерностей изменения свойств наночастиц, полученных различными методами, и их воздействия на свойства дисперсионной среды.

Для этого решаются следующие основные **задачи**:

1. Разработать физико-математическую модель, позволяющую учесть воздействие наночастиц на свойства дисперсионной среды и предсказывать вязкость Ньютоновских наножидкостей, которая может изменяться в несколько раз при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.
2. Исследовать упрочняющее влияние наночастиц, полученных различными методами синтеза, на свойства полимерных композитов (модуль Юнга и кинетику залечивания трещин) при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.

3. Разработать модель перестроения нематических жидких кристаллов в капле полимер-диспергированных жидких кристаллов (ПДЖК), учитывающую влияние наночастиц на перестроение ЖК.
4. Исследовать свойства поверхности наночастиц SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , полученных несколькими способами, и разработать методику предсказания эффективности воздействия наночастиц на свойства дисперсионной среды.
5. Определить корреляцию фрактальной размерности наночастиц с эффективностью их воздействия на дисперсионную среду и обосновать возможность использования фрактальной размерности для идентификации наночастиц.

Научная новизна

1. Впервые разработана физико-математическая модель, учитывающая взаимодействие наночастица - дисперсионная среда и позволяющая описать экспериментальное изменение вязкости Ньютоновских наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.
2. Разработана методика определения вязкости наножидкости по модифицированному уравнению Бэтчелора на основе корреляции величины дзета-потенциала наночастиц и толщины присоединенного слоя наножидкости. В уравнение Бэтчелора введен дополнительный член, описывающий это взаимодействие, который становится незначительным при увеличении размеров частиц до 1 мкм.
3. Впервые по результатам исследования упрочнения и кинетики деформирования композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20, показано, что влияние наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам, зависит от свойств их поверхности. Так, концентрация максимального увеличения модуля Юнга изменяется от 0.5 до 2.0 %масс, а время залечивания дефекта

поверхности – от 30 до 300 с при использовании частиц, полученных различными методами синтеза.

4. Разработана двухпроцессная модель перестроения нематических жидких кристаллов в виде суммы двух экспонент, относящихся к поверхностной и объемной частям капли ПДЖК, и на этой основе создан программный модуль для обработки получаемых данных.

Впервые показано, что при перестроении ЖК в поверхностной области капли показатель экспоненты возрастает в 4-5 раз, а при релаксации ЖК снижается в 15 раз, по сравнению с контрольными образцами. В то же время перестроение ЖК в объемной части капли не меняется в обоих случаях при допировании частицами.

5. Впервые выявлены отличия в силе Льюисовских и Бренstedовских кислотных и основных центров для наноразмерных SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 , имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение по размерам. В частности:

- изменения сдвига частот ОН валентных колебаний SiOH от 87 до 79 cm^{-1} при адсорбции CO;
- изменения частот ЛКЦ Al_2O_3 в диапазонах 1447-1455 cm^{-1} и 1604-1622 cm^{-1} при адсорбции пиридина;
- изменения частот БОЦ SiO_2 в диапазонах 810-930 cm^{-1} при адсорбции CO.

На основе проведенного анализа выполнено ранжирование наночастиц с точки зрения их воздействия на дисперсионную среду.

6. Показано, что величина фрактальной размерности может быть использована как параметр идентификации наночастиц, максимум воздействия соответствует 2.25 для SiO_2 и 2.6 для Al_2O_3 . Впервые показано, что величина фрактальной размерности увеличивается на 10% при росте величины удельной поверхности для SiO_2 с 50 до 150 m^2/g (испарение пучком электронов), и с 90 до 380 m^2/g (пирогенный метод). Замена метода синтеза приводит к изменению величины фрактальной размерности до 30%.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-математическая модель, описывающая взаимодействие между наночастицами и дисперсионной средой и предсказывающая вязкость Ньютоновских наножидкостей на основе модифицированного уравнения Бэтчелора и величины дзета-потенциала наночастиц. Эта модель описывает экспериментальное изменение вязкости наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.
2. Результаты исследования влияния наночастиц на модуль Юнга и кинетику заживления трещин полимерных композитов при изменении метода синтеза наночастиц с сохранением их химического состава, размера и фазы. В частности, обнаруженные различия в концентрациях частиц (от 0.5 до 2.0 % мас.), необходимых для достижения максимального эффекта упрочнения и времени восстановления деформации композита (с 30 до 300 с).
3. Двухпроцессная модель перестроения нематических ЖК в виде отдельного рассмотрения поверхностной и объемной частей капли ПДЖК, учитывающая влияние наночастиц на перестроение ЖК.
4. Результаты качественного анализа влияния свойств поверхности наноразмерных частиц SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 , синтезированных различными методами, на их воздействие на дисперсионную среду. Условия синтеза определяют состав и силу Льюисовских и Бренстедовских центров, соотношение которых дает возможность прогнозировать воздействия наночастиц на дисперсионную среду.
5. Величина фрактальной размерности наночастиц является индикатором силы их воздействия на дисперсионную среду, максимальный эффект которого соответствует частицам с величиной фрактальной размерности 2.25 для SiO_2 и 2.6 для Al_2O_3 .

Практическая значимость результатов. Проведенные систематические исследования позволили установить и описать роль характеристик поверхности наночастиц в их взаимодействии с дисперсионной средой, в частности, в наножидкостях, полимер-диспергированных жидких кристаллах (ПДЖК), при

упрочнении полимеров. Удалось создать модель увеличения вязкости наножидкостей, связанную с адгезией близлежащего слоя жидкости на поверхности частицы, и модель прогнозирования вязкости, используя величину дзета-потенциала и модель изменения перестроения жидких кристаллов. Выявлена связь отличий поверхности наночастиц и значений фрактальной размерности с особенностями взаимодействия наночастиц и содержащих их материалов. Проведенное исследование позволяет проводить анализ наночастиц с помощью простых параметров, являющихся инструментом для прогнозирования технологических процессов. В рамках серийного производства для контроля качества и при разработке технологических процессов оказывается необходимо учитывать метод синтеза наночастиц, ширину и форму распределения частиц по размерам, а также показатель фрактальной размерности.

Результаты могут быть использованы в ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск; ИФПМ СО РАН, г. Томск; ИТ СО РАН, г. Новосибирск; ИФМ СО РАН, г. Улан-Удэ; ГГНТУ, г. Грозный; СПГТУ (ТУ), г. Санкт-Петербург; НГАСУ (Сибстрин), г. Новосибирск; и др.

Результаты диссертации использованы при выполнении следующих проектов: МинОбрнауки. № 8020 (руководитель – В. М. Фомин); МинОбрнауки. № 8885 (руководитель – С. П. Бардаханов, основной исполнитель – В. В. Сызранцев); МинОбрнауки, проект 16.1930.2014/К (руководитель – А. В. Номоев, основной исполнитель – В. В. Сызранцев), грант РФФИ 18-43-030012 (руководитель — В. В. Сызранцев).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных экспериментальных методов изучения поверхностных и структурных свойств наночастиц, реологических свойств наножидкостей и других материалов и тщательным их тестированием, применением апробированных и теоретически обоснованных методов, систематическим тестированием разработанных моделей, результатами других авторов.

Роль автора диссертации. Работа содержит результаты исследований, проводимых автором в период с 2011 г. Все они были получены при непосредственном участии автора либо им лично.

Автор непосредственно проводил выбор направлений исследований и методов их реализации. Ему принадлежит основная роль в анализе и интерпретации результатов, формулировке выводов. Все результаты исследований получены и опубликованы при определяющем участии автора. Определение поверхностных характеристик наночастиц было выполнено совместно с д.х.н. Е.А. Паукштисом и к.ф.-м.н. Т.В. Лариной (раздел 3.2) и к.х.н. С.В. Мякиным (раздел 3.3). Работы по имитационному моделированию наночастиц (раздел 3.4) выполнены совместно с д.ф.-м.н. Ю.А. Абзаевым. Разработка модели присоединенного слоя наножидкостей (глава 4) выполнена совместно с к.ф.-м.н. К.В. Зобовым и к.ф.-м.н. А.П. Завьяловым. Экспериментальные исследования свойств композитных полимеров (глава 5) проводились совместно с к.ф.-м.н. Т.А. Брусенцевой и А.А. Филипповым. Экспериментальные исследования свойств жидких кристаллов (глава 6) проводились совместно с д.т.н. Г.М. Жарковой и к.ф.-м.н. К.В. Зобовым.

Апробация работы. Результаты докладывались на более 20 всероссийских и международных конференциях, в частности: International Conference on Advanced Nanocomposite for Construction Materials (2013), PARTEC (2013), NANOSMAT-USA (2014), Nanomaterials and Technologies (2014, 2016, 2019), Methods of Aerophysical Research (ICMAR) (2014), Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (2016), «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (2020), 12-м Всероссийском семинаре "Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем" (2022), Международном Симпозиуме «Нанозифика и Наноматериалы» (2022).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 31 статей в научных журналах, включенных в Перечень ВАК, из них 23 статьи – в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 287 ссылок на публикации других авторов. Диссертация содержит 254 страницы, включая 80 рисунков и 33 таблицы.

Краткое содержание работы

Во введении представлена актуальность выполненного исследования, сформулированы цель работы и выносимые на защиту научные положения, отмечена научная новизна результатов, указана их практическая значимость.

В первой главе дан литературный обзор задач, выполненных в диссертации и мотивирована цель исследований.

В главе 2 рассмотрены методы исследования и определены характеристики исследуемых наночастиц (Таблица 1, рисунок 1).

Таблица 1 – Исследованные образцы

Образец	Вещество	Фазы	Суд, м ² /г	Обозначение, Метод синтеза
1	Al ₂ O ₃	γ-	39.66	Ta, испарение пучком электронов
2	Al ₂ O ₃	γ-	53.21	Ta, испарение пучком электронов
3	Al ₂ O ₃	γ-	93.89	Ta, испарение пучком электронов
4	Al ₂ O ₃	α-	7.5	Sa, химическое осаждение
5	Al ₂ O ₃	Равные доли δ- и θ-	5	Pa, плазмо-химический
6	Al ₂ O ₃	γ-	130	Aa, пламенный
7	TiO ₂	Анатаз 89%, рутил 11%	50	At, пламенный
8	TiO ₂	Рутил	50	Kt, химическое осаждение
9	TiO ₂	Анатаз 86%, рутил 14%	42.33	Tt, испарение пучком электронов
10	SiO ₂	Аморфный	50-150	Ts, испарение пучком электронов
11	SiO ₂	Аморфный	90-380	As, пламенный
12	SiO ₂	Аморфный	100	Ls, жидко-фазный
13	SiO ₂	Аморфный	100	Ps, плазмо-химический

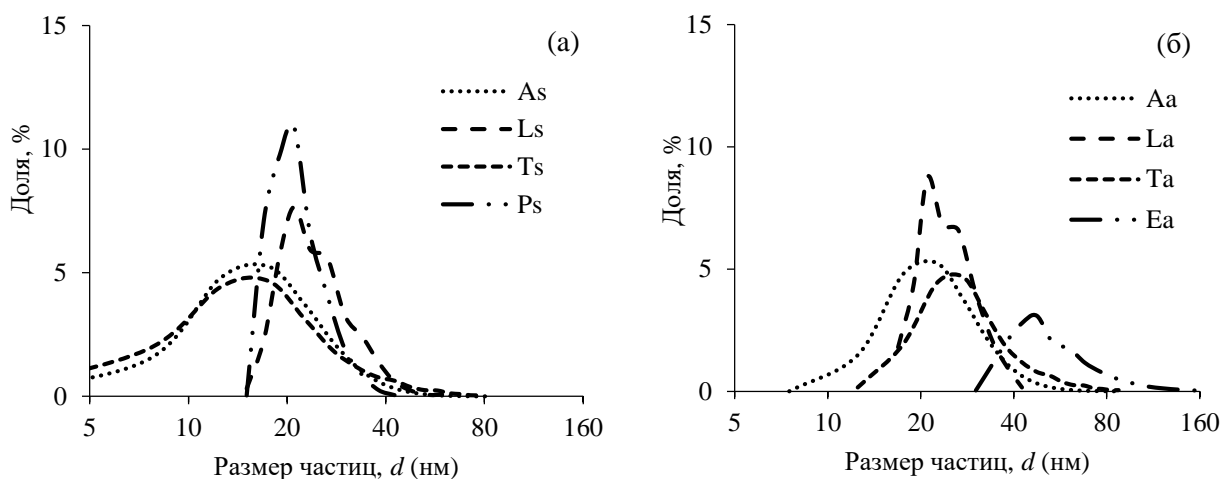


Рисунок 1 – Распределения по размеру наночастиц: (а) SiO₂; (б) Al₂O₃

В главе 3 приведены результаты исследования поверхности наночастиц методами ИК и УФ спектроскопии и их объемной структуры методом Ритвельда.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования поверхности наночастиц методом ИК спектроскопии, описаны ЛКЦ и БКЦ.

3.2.1 Образцы SiO₂

Рисунок 2 показывает спектры образца Ls, после прокаливания его в вакууме при T= 550 °С. Среди спектра ОН групп нужно выделить пик на волновом числе 3745 см⁻¹, который может быть идентифицирован как валентные колебания SiОН групп. После адсорбции СО на образце этот пик 3745 см⁻¹ сдвигается в область низких частот до 3666 см⁻¹. Такой сдвиг на 79 см⁻¹ близок к наблюдаемому для обычных аэросилов и силикагелей и означает, что сила Si-ОН групп несколько ниже, чем у образца Ps, рассмотренного далее. Эти же комплексы характеризуются полосой СО 2156 см⁻¹. Полоса 2138 см⁻¹ на спектре относится к физически адсорбированному СО. При адсорбции первых доз СО также появляются пики валентных колебаний СО 2170 см⁻¹, которые проявляются на сильных БКЦ. Кривая 2 (верхняя часть рисунка 3) выделяет две полосы водородносвязанных ОН групп – 3565 и 3645 см⁻¹, имеющих сдвиг при адсорбции СО, равный 180 и 100 см⁻¹, соответственно. Вместе с существованием пика СО в области 2170 см⁻¹ это дает возможность предполагать наличие небольших кластеров оксида алюминия на

поверхности образца Ls. Оценка их количества, проведенная на основании данных об интенсивности полосы 2170 см^{-1} дает 45 мкмоль/г (0.1% мас.).

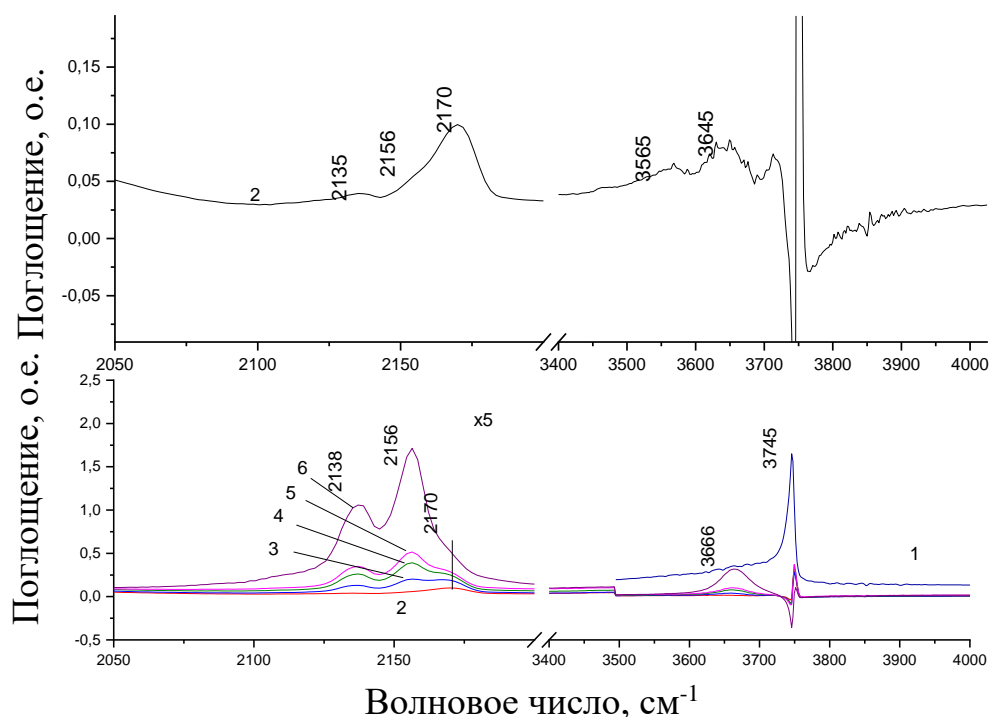


Рисунок 2 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце Ls. 1- исходный образец, 2-6 после адсорбции при P равном 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр

Кроме этого, особенностью этого спектра является отсутствие полосы около волнового числа 3650 см^{-1} , которая связана с водородносвязанными OH группами. Рисунок 3 показывает спектры образца Ps, прокаленного в вакууме при температуре 550°C . Среди спектра OH групп нужно выделить пик на волновом числе 3744 см^{-1} , идентифицированный выше как валентные колебания SiOH групп. После адсорбции CO на образце этот пик сдвигается в область низких частот на 87 см^{-1} до значения 3657 см^{-1} . Эти же комплексы характеризуются полосой CO 2156 см^{-1} , что также характерно для аэросилов и силикагелей. Полоса 2138 см^{-1} относится к физически адсорбированному CO.

В отличие от образца Ls, в спектре образца Ps представлена слабая широкая полоса около 3650 см^{-1} , которая характерна для водородносвязанных OH групп.

Спектры для образцов Ts и As показаны на рисунках 4-7. Приведены также концентрации разных типов OH групп и небольшие количества концентраций

ЛКЦ. Были обнаружены ОН группы, характеризующиеся полосами 3750 (изолированные терминальные SiOH группы), 3690 (слабо водородсвязанные ОН группы) и 3580 см^{-1} (более сильно водородсвязанные ОН группы).

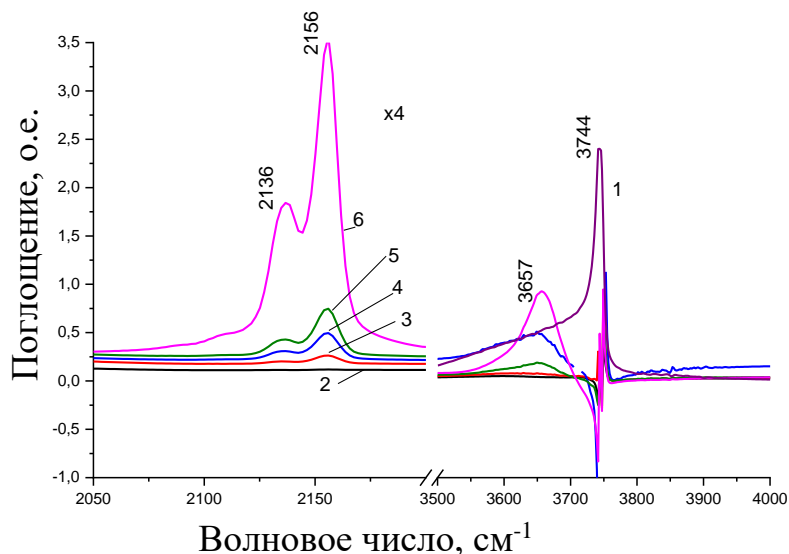


Рисунок 3 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце Ps. 1- исходный образец, 2-6 после адсорбции при P равном 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр.

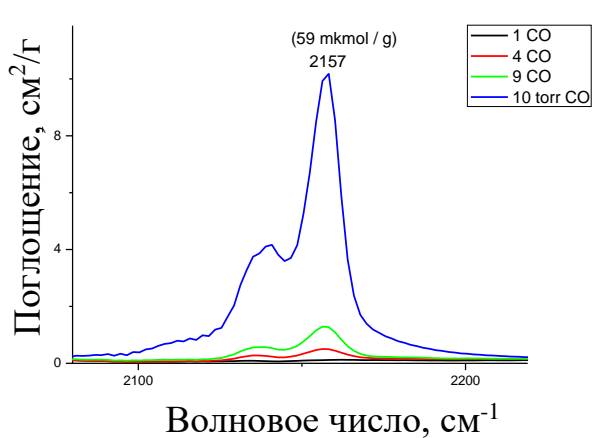


Рисунок 4 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце Ts при P равном 0.1 (1); 0.4 (4); 0.9 (9); 10 торр.

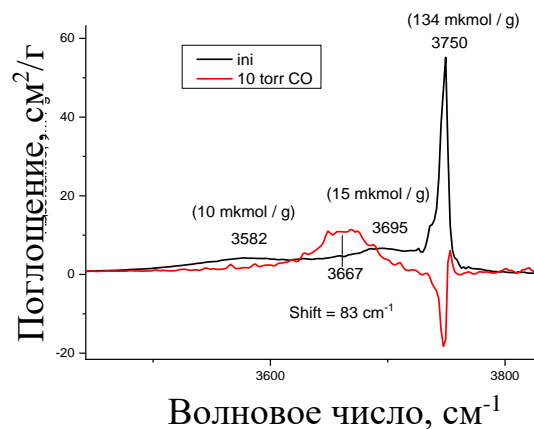


Рисунок 5 – ИК спектры ОН групп до адсорбции (ini) и разность после адсорбции при P = 10 торр

При адсорбции CO на образец отмечено только взаимодействие с ОН группами, относящимся к первой полосе, которая смещается на 83 см^{-1} в область низких частот. Такое смещение практически идентично сдвигу для полос SiOH групп стандартных аэросилов. Спектры, полученные при давлении 10 торр также указывают на практическую эквивалентность поверхности образцов Ts и As.

Отличие проявляется лишь в спектрах, полученных при более низких давлениях, чем приведённые на рисунках 5 и 7. Образец As дополнительно имеет полосу на частоте 2200 см^{-1} , указывая на небольшое содержание ЛКЦ (центры средней силы). Как и в случае образца Ls, это может указывать на небольшую примесь алюминия с оценочной величиной около 20-30 ppm.

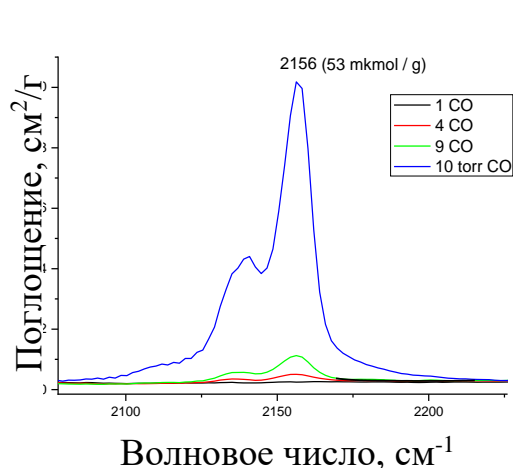


Рисунок 6 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце As при P равном 0.1 (1); 0.4 (4); 0.9 (9); 10 торр.

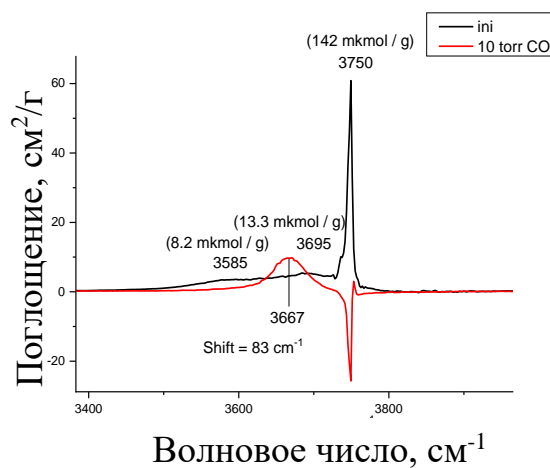


Рисунок 7 – ИК спектры OH групп до адсорбции (ini) и разность после адсорбции при $P=10$ торр

На рисунке 8 представлены электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО), из анализа которых видно, что спектры всех образцов делятся на две части: интенсивное поглощение в видимой области спектра до $25\ 000\text{ см}^{-1}$ и относительно сильное поглощение наблюдается в области выше $30\ 000\text{ см}^{-1}$.

Исходя из анализа поглощения в видимой области спектра ЭСДО, можно сделать выводы, что во всех образцах присутствует, как минимум две моды частиц: мелкие (около 5 нм) и крупные до 25 нм. При этом все образцы можно выстроить в ряд по уменьшению размера частиц: $Ls > Ts > As > Ps$, и, как следствие этого, по увеличению интенсивности в этом ряду: $Ls < Ts < As < Ps$. Таким образом, большее поглощение за счет рассеяния наблюдается для образца Ps, что указывает на то, что его частицы меньше, чем всех остальных образцов. Самое маленькое поглощение проявляется для образца Ls, указывая, что его частицы являются самыми крупными среди исследуемых образцов.

Исходя из анализа поглощения в УФ области спектров ЭСДО, можно сделать следующие выводы. Хорошо видно, что все образцы по УФ области разбиваются на две группы: образец Ls (кривая 1) и три другие образца (кривые 2-4).

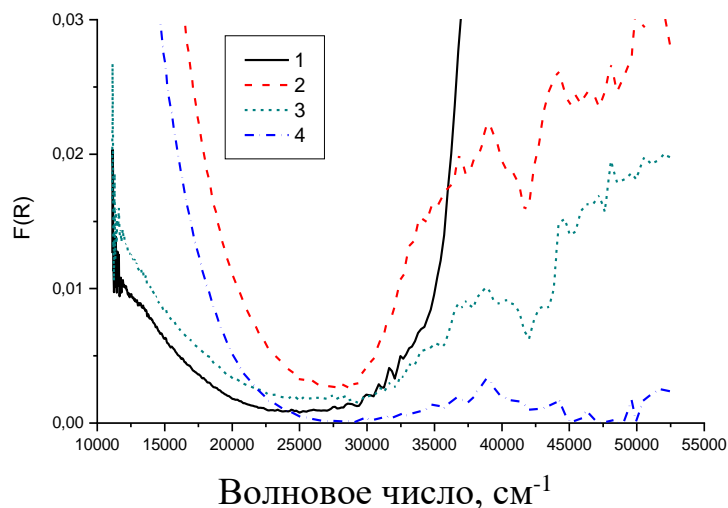


Рисунок 8 – ЭСДО спектры SiO₂: 1 – образец Ls, 2 – образец Ps, образец Ts, образец As

При этом значение КФП для образца Ls равно 4.4 эВ, а для трех других является очень близким к 3.9 эВ. Большое значение края фундаментального поглощения (КФП) свидетельствует о меньшем размере крупных частиц в образце Ls по сравнению с другими образцами. Однако для трех других образцов, имеющих близкие значения КФП около 3.9 эВ, наблюдается разница в интенсивности поглощения, что может указывать на различную природу текстуры самих частиц и наличие пор в этих частицах (свободного объема и рыхлости этих частиц). При этом, для образца Ps все эти характеристики должны быть больше, т.е. его частицы более рыхлые, они сильнее отталкиваются друг от друга, поэтому свободного объема между частицами становится больше, что приводит к увеличению интенсивности поглощения в УФ области спектра ЭСДО, в том числе и за счет увеличения расстояния между отдельными атомами.

3.2.2 Образцы Al₂O₃

Для образцов Та (1, 3) и Аа гидроксильный покров близок к хорошо известному спектру для обычных оксидов алюминия (рисунок 9). После

вакуумирования при температуре 500°C, на образце обнаруживаются терминальные (выше 3750 см⁻¹) и мостиковые (3650-3745 см⁻¹) ОН группы. Также обнаруживаются водородно-связанные ОН группы, представленные широкими неразрешенными полосами ниже 3600 см⁻¹. Для α-оксида алюминия наблюдаются те же ОН группы, но доля терминальных ОН групп заметно более низкая. Образцы Та (2) и Ра характеризуются практически полным отсутствием терминальных и мостиковых ОН групп и очень высокой долей водородно-связанных ОН групп.

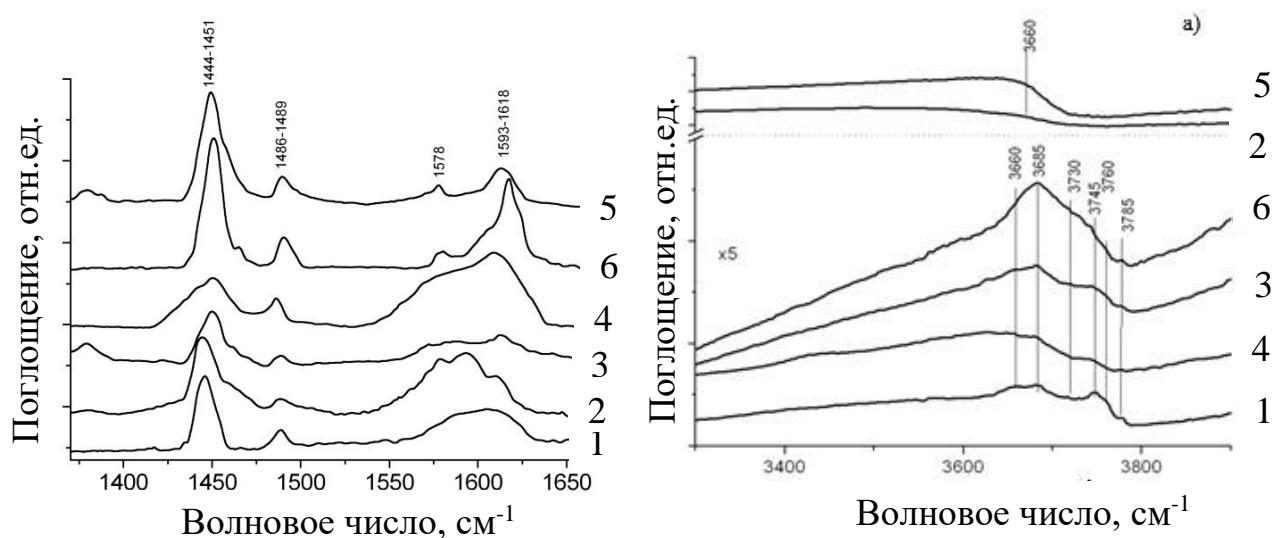


Рисунок 9 – ИК спектры адсорбированного пиридина на образцах оксидов алюминия. Номера кривых соответствуют таблице 1.

Спектры гидроксильных групп оксидов титана (рисунок 10) показывают, что в случае образцов Тt и Ат наблюдаются типичные ОН группы для анатаза, характеризующие полосами поглощения 3743 и 3670 см⁻¹, относящиеся к терминальным и мостиковым TiOH группам, соответственно. Для образца Кt, в основном, наблюдаются широкие полосы водородно-связанных ОН групп. Такой спектр может быть обусловлен тем, что данный образец представлен пластинчатыми кристаллитами рутила в крупных агломератах, связанными между собой водородными связями, что смещает полосы ОН групп на поверхности в область ниже 3600 см⁻¹ и уширяет их.

В таблице 2 приведены данные по концентрации только ЛКЦ, обнаруженных по адсорбции пиридина, так как БКЦ, способные протонировать пиридин,

отсутствовали (доказательство по отсутствию полосы $1530-1550\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{CCN } 19b$)). В таблице приведена концентрация ЛКЦ в $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ и сила, охарактеризованная по частоте полосы поглощения в диапазонах $1440-1460$ и $1590-1630\text{ см}^{-1}$. В соответствии с исследованиями Е.А. Паукштиса, сила ЛКЦ, определяемая по теплоте адсорбции пиридина на центрах, из спектров пиридина может быть оценена по смещению полос $1440-1460$ и $1590-1630\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот. Чем выше частота, тем сильнее ЛКЦ. Заметим, однако, что образцы на основе оксида титана и оксида алюминия, в которых Льюисовские центры представляют собой координационно ненасыщенные поверхностные катионы титана и алюминия, нельзя сопоставлять по силе исходя из частот, так как такое сопоставление справедливо только для одного и того же катиона.

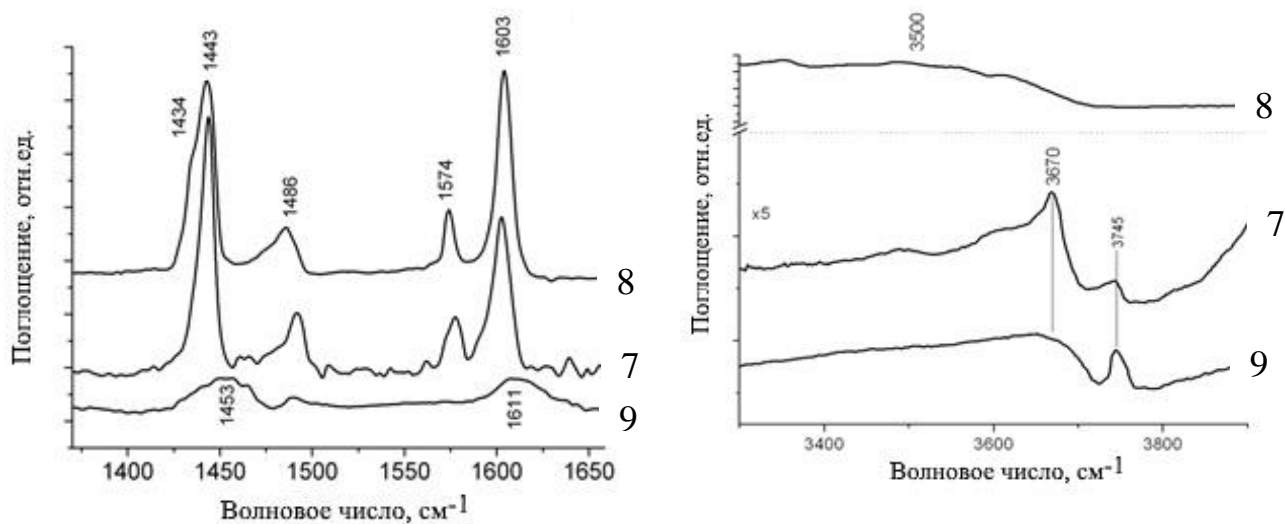


Рисунок 10 – ИК спектры адсорбированного пиридина на образцах оксидов титана. Номера кривых соответствуют таблице 1.

Из данных таблицы 2 видно, что образцы Та (образцы 1-3), Са (образец 4), Аа (образец 6), Тт (образец 9) достаточно однородны, и на них удастся обнаружить только один тип центров. На образцах Ат (образец 7), Кт (образец 8) и Ра (образец 5) удалось увидеть по два типа (по спектрам, полученным после откачивания при температуре 400°C) центров, при этом увеличение концентрации центров более сильных очевидно сопровождается снижением доли более слабых центров.

Среди образцов оксидов алюминия наименьшей силой кислотных центров обладает образец 2 (Та), а наибольшей силой кислотных центров характеризуется

образец Аа. На втором месте по кислотности находится образец Ра. Среди образцов оксидов титана наибольшей концентрацией характеризуется образец 9, для которого найдена максимальная концентрация центров с частотой 1453 см⁻¹. Сила наиболее сильных ЛКЦ одинакова для всех образцов оксидов титана. Концентрация кислотных центров на образце Тt, полученного испарением электронным пучком, оказалась в 4 раза ниже, по сравнению с другими способами получения оксидов титана.

Таблица 2 – Свойства ЛКЦ, исследованных образцов


Образец	Частота в области 1440-1460 см ⁻¹	Частота в области 1590-1630 см ⁻¹	Концентрация в мкмоль/м ²	Метод приготовления
Оксиды алюминия				
1	1447	1604	0.68	Ta
2	1445	1594	0.92	Ta
3	1450	1613	0.45	Ta
4	1448	1610	2.7	Sa
5	1449	1612	11.9	Pa
	1455	1615	3.2	
6	1454	1622	0.52	Aa
Оксиды титана				
7	1445	1602	3.1	At
	1453	1610	0.12	
8	1443	1604	2.7	Kt
	1453	1610	0.32	
9	1453	1608	0.78	Tt

Результаты измерений данного раздела сведены в таблицы 3 и 4. Оценивая интенсивность взаимодействия частиц с дисперсионной средой, можно ожидать, что самыми сильными являются ЛКЦ, которые отражают свободные валентные связи металлов, составляющие оксид. Менее сильные связи образуют ЛОЦ, отражающие присутствие атомов кислорода доступных для взаимодействия. Самые слабые связи будут формировать терминальные ОН группы, которые представлены как БКЦ.

Анализ данных таблицы 3 показывает, что образцы SiO₂ по силе взаимодействия можно расположить следующим образом:

- Образец As (выделенный ЛКЦ на частоте 2200 см^{-1} и сильный сдвиг частоты валентных колебаний 83 см^{-1});
- Образец Ps (самый сильный сдвиг частоты валентных колебаний (87 см^{-1});
- Образец Ts (сдвиг частоты валентных колебаний, как у As, но нет ЛКЦ;
- Образец Ls (меньший сдвиг частоты валентных колебаний (79 см^{-1}) частично компенсированный сильным БКЦ (2170 см^{-1}).

Таблица 3 – Расшифровка ИК спектров (см^{-1})

Образец SiO_2	Ls	Ps	Ts	As
Сдвиг частоты ОН валентных колебаний SiOH групп	79	87	83	83
Сильные БКЦ ¹	2170	нет	нет	нет
Средние ЛКЦ ¹	нет	нет	нет	2200
Водородносвязанные ОН группы	нет	слабая 3650	3690, 3580	3690, 3580
Напряженные мостики Si-O-Si	927	930	810	810
Напряженные мостики 	нет	нет	886, 946	886, 946

Используя ту же идеологию, образцы Al_2O_3 можно расположить так:

- Образец Aa (сдвиг частот до величины 1454 и 1622 см^{-1}).
- Образец Pa (сдвиг частот до величины 1449 и 1612 см^{-1})
- Образец Ta (сдвиг частот до величины 1447 и 1604 см^{-1})
- Образец La показывает средний ЛКЦ в диапазоне 2180-2197 см^{-1} ,
- Образец Ea показывает средний ЛКЦ на частоте 2189 см^{-1} .
- Образцы Ea и La формируют примерно одинаковое, слабое относительно других образцов, взаимодействие с дисперсионной средой.

¹ По валентным колебаниям адсорбированного CO

На практике такая вариация поверхностных свойств приводит к изменению взаимодействия наночастиц и окружающей среды, например, изменению вязкости наножидкости для химически идентичных наночастиц, произведенных разными способами (см. главы 4 и 5).

Таблица 4 – Расшифровка ИК спектров (см⁻¹)

Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Ta	Aa	Pa
Средние ЛКЦ	2180-2197	2189	нет	нет	нет
Средние БКЦ ¹	2164	нет	нет	нет	нет
ЛКЦ в диапазоне ² :					
1440-1460	нет	нет	1447	1454	1449, 1455
1590-1630	нет	нет	1604	1622	1612, 1615
Терминальные ОН группы (более 3750)	очень слабые 3795, 3780	очень слабая 3783	3785	сильная 3785	нет
Мостиковые ОН группы (3650-3745)	слабые 3680, 3695, 3732	3721, 3680 слабее, чем у La	средние 3685, 3745, слабая 3660	сильная 3685 средняя 3745 слабая 3660	Слабая 3660

В разделе 3.3 приведены результаты, полученные методом динамической рН-метрии и индикаторным методом.

Результаты, полученные методом динамической рН-метрии приведены на рисунках 12 и 13. Они позволяют сделать следующие выводы относительно состояния поверхности исследуемых материалов:

1. Для суспензий образцов Aa и Ea наблюдается резкое снижение рН в течение первых 10-30с с момента погружения навески (рисунок 11), что свидетельствует о преобладании на поверхности кислотных центров Льюиса, образованных атомами или ионами алюминия. Затем резкое снижение рН сменяется незначительным ростом на протяжении последующих 4-5 мин, что

² По спектрам адсорбированного пиридина

может объясняться частичным отщеплением образовавшихся избыточных гидроксильных групп амфотерного типа.

2. Для суспензий образцов Sa, La (рисунок 11) и, особенно Ls (рисунок 12), наблюдается плавный рост pH, что соответствует преобладанию на поверхности основных центров Бренстеда, т.е. гидроксильных групп, относительно медленно диссоциирующих по основному механизму (с отщеплением все OH-группы), в частности групп типа $-Al(OH)_2$ или $=Si(OH)_2$, образующихся в результате интенсивной гидратации материала при жидкофазных методах синтеза и подготовки.
3. Для суспензий образцов Ts, Ps и As наблюдается незначительное плавное снижение pH в течение первой минуты после погружения (рисунок 12), что соответствует относительно пассивному состоянию поверхности с преобладанием слабокислых Бренстедовских центров – гидроксильных групп, диссоциирующих по кислотному механизму с отщеплением протона, в частности силанольных групп Si-OH.

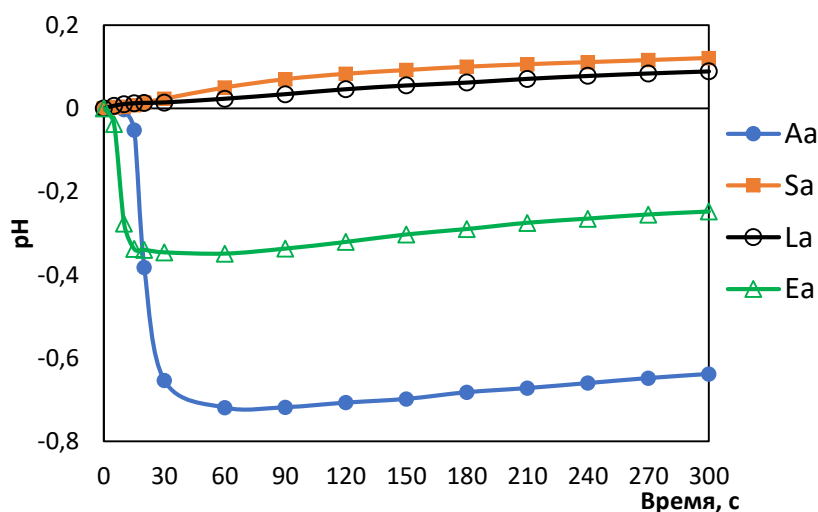


Рисунок 11 – Кинетика изменения pH водных суспензий с частицами Al_2O_3

В целом полученные результаты показывают, что варьирование методов синтеза и обработки отражаются на кислотно-основных свойствах поверхности материала в широких пределах от высокоактивного состояния поверхности с преобладанием Льюисовской кислотности (Aa, Ea) до поверхности с выраженными основными свойствами (Ls), а также относительно пассивных состояний поверхности, со слабокислыми или слабоосновными свойствами.

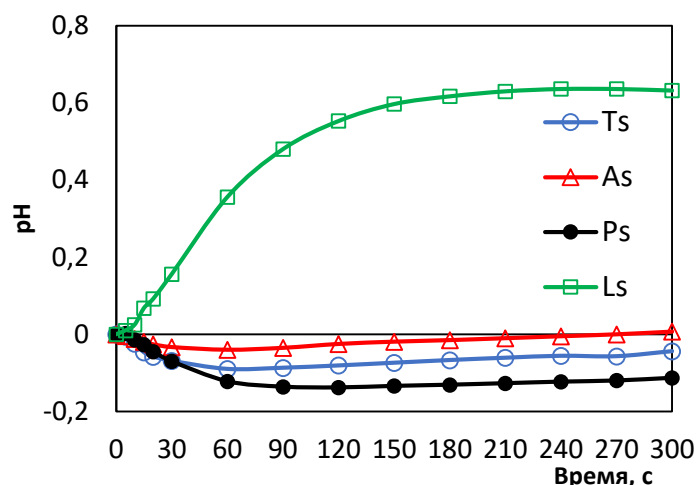


Рисунок 12 – Кинетика изменения pH водных суспензий с частицами SiO₂

В таблицах 5 и 6 представлены спектры содержания активных центров, полученные индикаторным методом. Эти данные показывают, что в целом наибольшая степень окисления наблюдается для образцов, приготовленных пламенным гидролизом (Aa и As в обеих сериях) и плазмохимический синтез (Ps среди образцов кремнезема).

Таблица 5 – Спектр содержания активных центров Q(pK_a) для образцов SiO₂

pKa \ Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
14.2	9.3	30.4	67.2	74.3
8.8	5.0	7.9	5.8	0.5
7.3	0.6	3.3	2.3	15.7
5.0	35.5	18.8	8.7	4.7
2.5	7.5	54.8	12.1	6.3
-0.3	3.2	6.5	4.6	6.3

Таблица 6 – Спектр содержания активных центров Q(pK_a) для образцов Al₂O₃

pKa \ Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Sa	Aa
14.2	15.0	31.8	34.2	48.7
8.8	10.8	14.0	6.3	14.9
7.3	23.3	10.2	8.4	20.7
5.0	5.2	2.0	4.5	10.0
2.5	25.0	8.6	1.6	6.7
-0.3	11.7	6.3	12.3	19.2

В разделе 3.4 приведены результаты имитационного моделирования наночастиц методом Ритвельда. Разность в энергиях связи и кристаллографических параметрах у всех образцов SiO_2 оказалась незначительной, а структура наночастиц оказалась практически эквивалентной. Их дифрактограммы соответствуют рентгеноаморфному состоянию.

При КФА оксида алюминия исследовался вклад в интегральную интенсивность, как кристаллической фазы, так и модельной рентгеноаморфной суперячейки (предварительно в эталоне была удалена кристалличность). Было установлено, что в Al_2O_3 разных методов синтеза вклад суперячейки и кристаллической фазы оказался разным. Доля кристаллической фазы для образца Та – 99.55%, Аа – 99.68%; Ра – 99.63%, Са – 82.5%, Ла – 97%, Еа – 79 и 17%. Нужно отметить, что основную долю образца Еа (электровзрыв) составляет суперпозиция двух фаз, то есть, частицы Са и Еа имели значительные фазовые примеси.

В разделе 3.5 приведены результаты вычисления фрактальной размерности образцов. Как видно из рисунка 13, для всех групп наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , рост удельной поверхности приводит к пропорциональному росту фрактальной размерности, в диапазоне 0.1- 0.15 и 0.3-0.4 соответственно. В тоже время, влияние способа синтеза может быть больше, достигая величины 0.4-0.5. Различие, конечно, может быть связано и с изменением фазы, так как образцы Аа и Та относятся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а Ла, Еа, Са представляют $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Но даже внутри одной фазы отклонения фрактальной размерности велики.

Аналогично для наночастиц TiO_2 (таблица 5.), при приблизительном постоянстве удельной поверхности наночастиц разного происхождения, они имеют значительные отличия величины фрактальной размерности.

Нужно обратить внимание, что наночастицы Тс и Та (метод испарения пучком электронов) имеют самую меньшую величину фрактальной размерности, в своих группах. Наночастицы методов химического осаждения и электровзрыва показывают величины фрактальной размерности, вблизи максимальной величины. А наночастицы Ас и Аа (пирогенный метод) имеют промежуточные

величины фрактальной размерности, которая существенно меняется от типа синтезируемого вещества. Это может быть связано с тем, что для этой технологии при изменении синтезируемого вещества заметно изменяются условия синтеза, что приводит, как будет показано далее, к изменению локализации атомов.

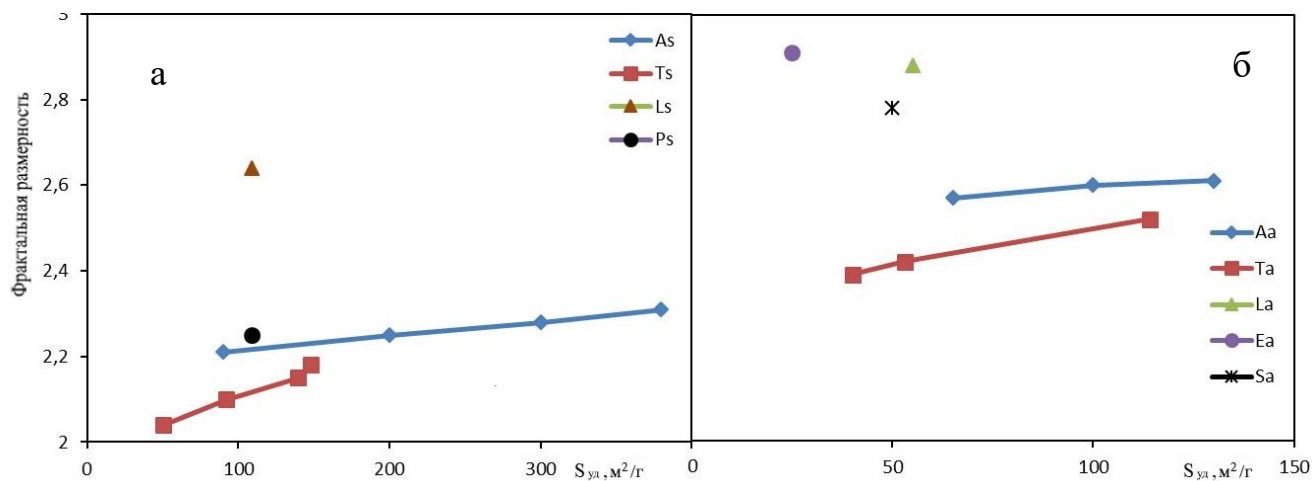


Рисунок 13 – Величина фрактальной размерности D3 наночастиц а) SiO₂ и б) Al₂O₃

Таблица 5 – Характеристики наночастиц TiO₂

№	Образец	S, кв.м. /г	d _{средн} , нм	D2	Погрешность	D3
1	Tt	42	34.84	1.74	0.03	2.61
2	At	50	29.27	1.98	0.003	2.97
3	Kt	50	29.27	1.9	0.003	2.85

Таким образом величина фрактальной размерности наночастиц может быть использована как параметр для определения различности наночастиц и особенностей их взаимодействия с материалами, примеры которых будут представлены далее.

В главе 4 проведены экспериментальные исследования вязкости наножидкостей и разработана методика определения силы взаимодействия между наночастицами и дисперсной средой. Представленные в литературе экспериментальные данные разных научных групп, вступали в противоречие друг с другом. Кроме того, экспериментальные данные значительно превышают расчетные величины зависимости Бэтчелора для жидкостей с микрочастицами:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\psi_p + 6.25\psi_p^2 \quad (1)$$

где ψ_p - объемная концентрация частиц, μ - вязкость наножидкости, μ_0 - вязкость исходной жидкости. Более того, разные виды наночастиц, даже одного вещества, в экспериментах разных исследовательских групп, могут проявлять различные значения эффекта. То есть, гидродинамическое описание, реализованное в существующих моделях, а именно учет только одного (концентрация) или двух (концентрация и диаметр) параметров оказывается недостаточным. Необходим учет дополнительных факторов, непосредственно связанных с взаимодействием наночастиц со средой. В разработанной модели оно определяется через увеличение объемной концентрации дисперсной фазы (к-т увеличения K), путем учета слоя жидкости, связанного с частицей (δ - толщина присоединенного слоя).

В разделах 4.1 показаны условия измерений вязкости наножидкости, которые в области измерений можно считать Ньютоновскими.

В разделах 4.2 и 4.3 изложено теоретическое основание модели присоединённого слоя и приведено его математическое обоснование. Каждая разновидность частиц имеет свою интенсивность взаимодействия со средой, выражаемой в виде толщины присоединённого слоя δ . Таким образом, эффективный размер механически цельной системы около наночастицы превосходит размеры непосредственно твёрдой частицы и этот размер зависит от характера электрохимического взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы. Поэтому вместо ψ_p нужно использовать ψ_{eff} , соответствующую эффективной объёмной концентрации механически цельных включений (гидродинамическому диаметру), которая вычисляется:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\theta_{eff} + 6.25\theta_{eff}^2 = 1 + 2.5K\theta_0 + 6.25K^2\theta_0^2 \quad (2)$$

$$\theta_{eff} = \frac{V_{eff}}{V_{\Sigma}} = \frac{N_{part} \pi}{V_{\Sigma} 6} \int (d + 2\delta)^3 f(d) dd = \underbrace{\frac{N_{part} \pi}{V_{\Sigma} 6} E_3}_{\theta_0} \underbrace{\left(1 + 6\delta \frac{E_2}{E_3} + 12\delta^2 \frac{E_1}{E_3} + 8\delta^3 \frac{1}{E_3} \right)}_K \quad (3)$$

$$\frac{8}{E_3} \delta^3 + 12 \frac{E_1}{E_3} \delta^2 + 6 \frac{E_2}{E_3} \delta + (1 - K) = 0 \quad (4)$$

где $E_x = \int_0^{+\infty} r^X f(r) dr$ – X-ый начальный момент распределения частиц по

размеру $f(r)$.

На рисунке 14 представлены зависимости вязкости наножидкостей (Ньютоновский диапазон) от объемной концентрации диоксида кремния и оксида алюминия. Кроме того, даны аппроксимирующие кривые (2) со значением К. Как видно на рисунке 14, приближение, основанное на модели присоединенного слоя, хорошо подходит для экспериментальных данных, в то время как формула Бэтчелора дает низкое значение относительной вязкости. Полученное значение К позволяет рассчитать толщину слоя жидкости δ в каждой серии измерений.

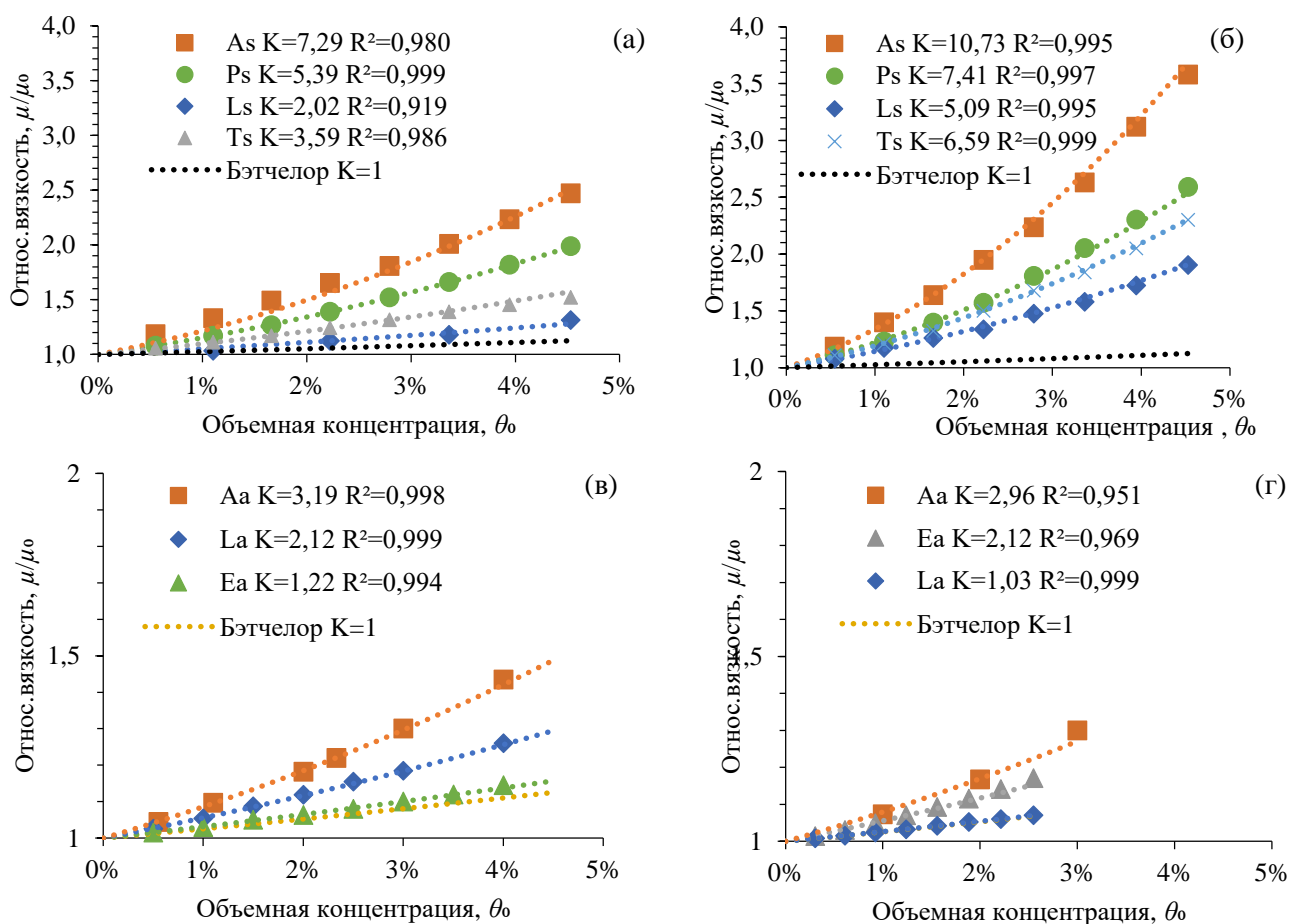


Рисунок 14 — Зависимость относительной вязкости жидкости с наночастицами в сравнении с формулой Бэтчелора и кривые по формуле (2) для рядов: (а), (в) дистиллированная вода; (б), (г) эпоксидная смола; (а), (б) SiO_2 ; (в), (г) Al_2O_3

В разделах 4.4 и 4.5 представлены зависимости вязкости и толщины присоединенного слоя от размера наночастиц, полученные на основе экспериментальных данных.

В разделе 4.6 приведены результаты измерения ζ -потенциала и анализ его связи с толщиной присоединённого слоя (таблицы 6, 7). Как известно, наночастицы, диспергированные в среде, покрыты диффузным слоем ионов дисперсионной среды. Параметры диффузного слоя непосредственно определяют ζ -потенциал системы. Как указано ранее, функции распределения используемых нанопорошков близки, но наблюдается некоторая вариация среднего размера частиц. Однако выявить корреляцию между размером частиц и ζ -потенциалом не удается. Это означает, что особенности поверхности, сконцентрированные в виде величины ζ -потенциала в значительной мере зависят от условий синтеза частиц, а не просто от размерного фактора.

На рисунке 15 рассмотрена корреляция величины ζ -потенциала и полученной из экспериментов толщины присоединённого слоя δ . Для случая водных дисперсий корреляция не очень высокая и можно говорить разве что об общей тенденции к уменьшению толщины присоединённого слоя δ по мере увеличения ζ -потенциала. Для суспензий на основе смолы ЭД-20 можно отметить явную линейную зависимость между δ и величиной ζ -потенциала, то есть они непосредственно связаны друг с другом. В результате возможно проводить предсказание вязкости наножидкостей по величине ζ -потенциала частиц, допированных в откалиброванную таким образом жидкость (рисунок 15).

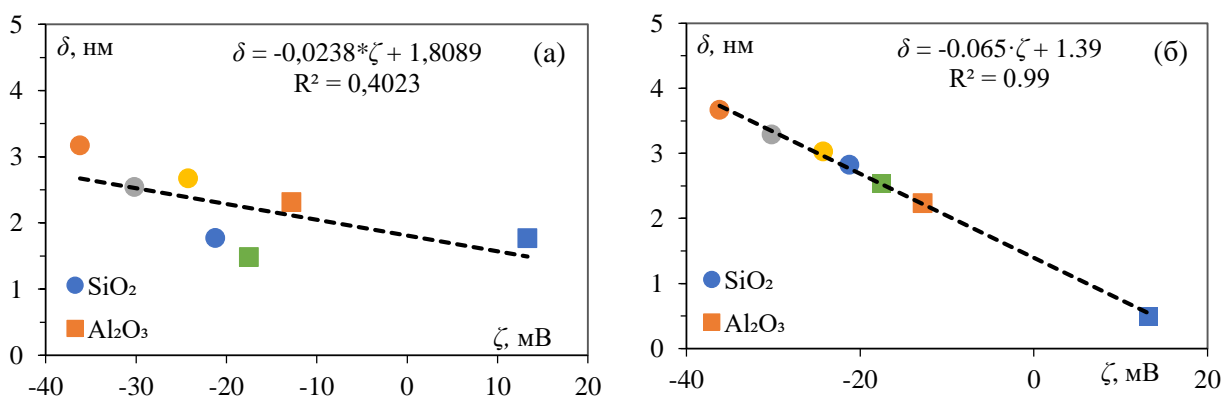


Рисунок 15 – Корреляция ζ -потенциала и толщины присоединенного слоя δ для суспензий на основе: (а) дистиллированной воды; (б) смолы ЭД-20

Необходимо отметить, что образец серии L, полученный методом жидкофазного осаждения, показывает отличное поведение от других образцов, полученных методами интенсивного нагрева исходных материалов. Он имеет наименьшие величины ζ -потенциала и присоединенного слоя. В случае частиц оксида алюминия, это единственный образец, который показывает положительное значение ζ -потенциала. Таким образом, можно сделать вывод, что условия синтеза этого образца создают на поверхности такую структуру зарядов, которая взаимодействует со смолой и водой слабее, чем у образцов других методов.

Если сопоставить данные таблиц 6 и 7 с предположениями об интенсивности взаимодействия в п. 3.2.3., то мы получим, почти полное совпадение для трендов для диоксида кремния. Толщина присоединенного слоя, определяемая силой взаимодействия частица-дисперсионная среда, больше всего у образца As. Остальные образцы имеют толщину присоединенного слоя согласно предположения сформулированного в п. 3.2.3. Небольшое расхождение для ЭД-20, скорее всего, связано с разной природой жидкостей (полимер и вода), имеющих разное сродство с ЛКЦ и БКЦ, или другими, неизученными аспектами взаимодействия.

Таблица 6 – Характеристики частиц SiO₂

Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
Фрактальная размерность	2.64±0.01	2.25±0.01	2.04-2.18 ±0.01	2.21-2.31 ±0.01
ζ -потенциал, mV	-21.2±1.5	-24.2±0.7	-30.2±0.6	-36.2±0.5
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ , nm	2.82	3.03	3.29	3.67
Толщина межфазного слоя в воде, δ , nm	1.77	2.67	2.54	3.17

Образцы Al₂O₃ также показывают правильность предположений, сделанных в п. 3.2.3. Единственным отклонением являются частицы Ea в ЭД-20. Эксперименты показывают, что они увеличивают вязкость существенно больше, чем ожидалось. Величина фрактальной размерности отражает интенсивность

взаимодействия не так однозначно. Как видно, самое сильное взаимодействие формируют наночастицы с величиной фрактальной размерности в диапазоне 2.3-2.5. Частицы, имеющие фрактальную размерность около $D=3$, демонстрируют меньшее влияние на жидкость. Как было показано выше, самое сильное взаимодействие среда/частица формируют центры ЛКЦ, образующие валентные связи и возникающие на дефектах поверхности. С другой стороны, меньшее значение фрактальной размерности показывает физическую слабость связи между атомами наночастиц, и как следствие, слабость их взаимодействия с дисперсионной средой.

Таблица 7 – Характеристики частиц Al_2O_3

Образец Al_2O_3	La	Ea	Ta	Aa
Фрактальная размерность	2.88 ± 0.01	2.91 ± 0.01	$2.39-2.52 \pm 0.01$	$2.57-2.61 \pm 0.01$
ζ -потенциал, mV	13.3 ± 0.5	-17.5 ± 0.4	-7.8 ± 0.3	-12.8 ± 0.6
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ , nm	0.5	2.54	1.97	2.23
Толщина межфазного слоя в воде, δ , nm	1.77	1.48	1.85	2.31

Получив для нужной жидкости на 2-3 пробных наночастицах такие зависимости толщины присоединённого слоя δ , а, следовательно, и величины K от величины ζ -потенциала, мы можем прогнозировать ее вязкость. Параметрами в уравнении Бэтчелора будет величина K , непосредственно зависящая от ζ -потенциала дисперсии и моментов распределения частиц по размеру. Данное уравнение будет справедливо для конкретной жидкости с любыми наночастицами по крайней мере в области, где суспензия будет оставаться Ньютонической.

Так как непосредственный учет вариации поверхностных активных центров, наличия пористости и других особенностей поверхности является крайне комплексной задачей, то определение ζ -потенциала и толщины присоединенного слоя может стать эффективной их заменой в определении реологии

наножидкостей. Расчетные предсказания здесь потребуют предварительных практических измерений с целью определения интенсивности взаимодействия между частицами и между присоединёнными к ним слоями как таковыми.

В главе 5 выявлены изменения прочности композитов на основе полимеров при изменении допированных в него наночастиц.

В разделах 5.1, 5.2 показано, что рассмотрение модификации композита в виде механического и химического аспектов (учет межфазного слоя) аналогично дополнению уравнения Бэтчелора до модели с учетом взаимодействия частица-дисперсная среда для наножидкостей, описанной в главе 4. Композиты с гидрофильными наночастицами Ts и показали упрочнение на 30% выше, чем полученные в результате их гидрофобизации частицы Tsf, при тех же концентрациях и размерах (рисунок 16).

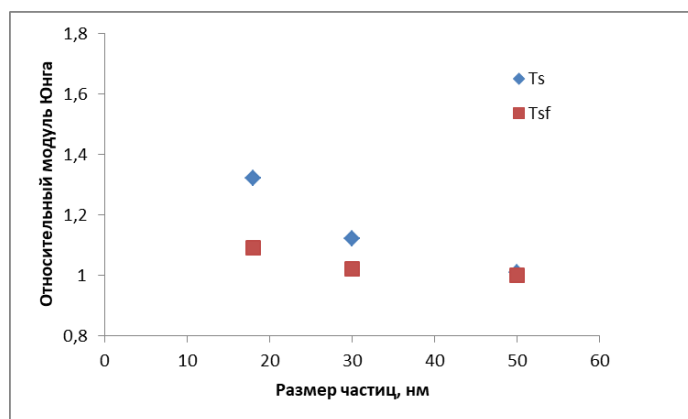


Рисунок 16 – Зависимости относительного модуля Юнга для композитов с гидрофильными (Ts) и гидрофобными (Tsf) частицами от их размера

В разделе 5.3 рассмотрена локализация наночастиц в отвержденной смоле на основе данных атомно-силовой микроскопии. Проведена оценка расстояния между наночастицами в объеме смолы и было выяснено, что при концентрации 1% масс., оно значительно превосходит как размер частиц, так и толщину межфазного слоя.

В разделе 5.4 представлены экспериментальные зависимости модуля Юнга отвержденной смолы при вариации концентрации наночастиц и метода их синтеза. Из полученных данных (рисунок 17) видно, что увеличение модуля Юнга композитов происходит при разных концентрациях наночастиц, то есть

взаимодействие частица-смола имеет разное значение, аналогично с влиянием частиц на вязкость жидкости. Кроме того, интенсивность взаимодействия, вносимого наночастицами совпадает с предположениями главы 3, то есть она обусловлена силой поверхностных центров, образованных при синтезе наночастиц.

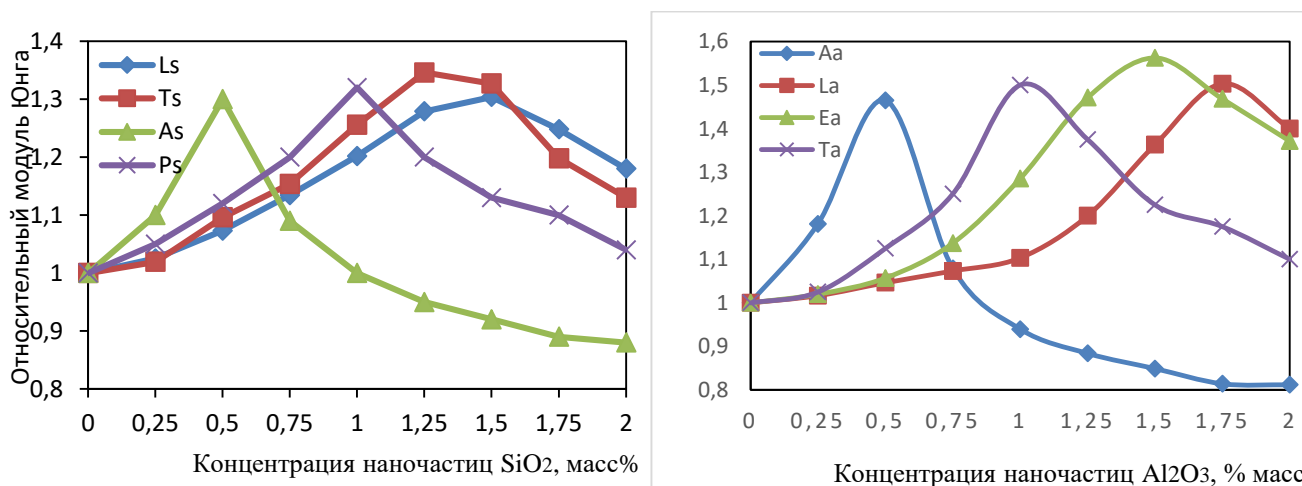


Рисунок 17 – Зависимости относительного модуля Юнга композитов на основе ЭД-20 с наночастицами SiO₂ (слева) и Al₂O₃ (справа) от их концентрации

В разделе 5.5 представлены экспериментальные результаты восстановления микроотпечатка в смоле после микроиндентирования. На рисунке 18 представлена кинетика деформации ЭД-20 без добавок (контрольный образец) при различных температурах. Здесь L_0 — начальная ширина после вдавливания, ΔL — изменение ширины после нагрева. При комнатной температуре изменения микроиндентирования во времени не наблюдалось. При 60 °C наблюдается небольшая усадка деформации. Когда температура была в пределах 10 °C от температуры стеклования (T_g), то наблюдалась более сильная деформация микроотпечатка. Однако ни одна из температур не привела к полному восстановлению микроиндентирования у контрольного образца.

Когда в эпоксидную смолу были добавлены наночастицы, характеристики восстановления улучшались. Как и в контрольном образце, максимальное восстановление происходит в пределах 10 °C от T_g эпоксидной смолы; хотя объем восстановления намного больше. Однако только композит с концентрацией в небольшом диапазоне продемонстрировал полное восстановление.

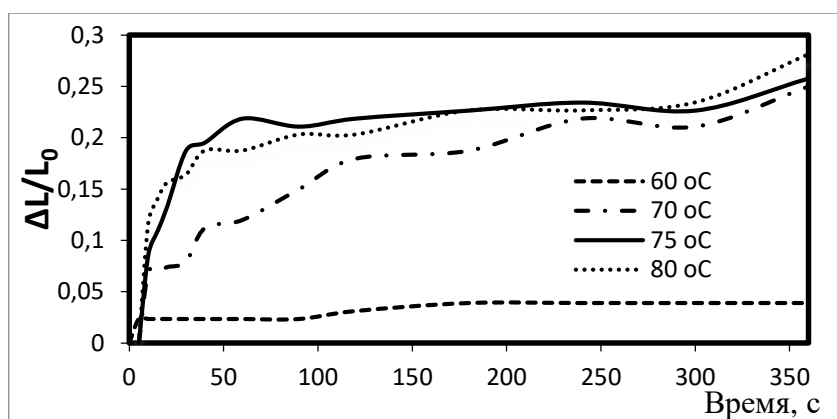


Рисунок 18 – Динамика термической остаточной деформации микроотпечатков на эпоксидной смоле при разных температурах

На рисунках 19 и 20 видно, что минимум остаточной деформации композитов расположен при разных концентрациях наночастиц. То есть, взаимодействие частица-смола имеет разное значение для частиц, полученных разными методами синтеза. Интенсивность взаимодействия, вносимого наночастицами совпадает с предположениями, полученным в разделах 3.2 и 3.3, то есть она обусловлена силой поверхностных центров, образованных при синтезе наночастиц. Наиболее быстро эффект упрочнения среди диоксида кремния создают частицы As, имеющие сильные ЛКЦ. А наиболее слабый, замедленный эффект показывают частицы Ls, поверхность которых обладает только БОЦ.

Аналогичная ситуация возникает и для образцов, содержащих наночастицы оксида алюминия. Частицы Aa, имея более активную поверхность, быстрее упрочняют композит, чем прочие частицы. А частицы La, имея самую пассивную поверхность упрочняют композит при самой большой концентрации частиц. Таким же образом может быть прослежена эффективность взаимодействия частица-смола при изменении метода синтеза частиц, которая совпадает с результатами главы 4. Вариация активности поверхности частиц приводит к изменению их концентрации, при которой достигается максимальное восстановление деформации.

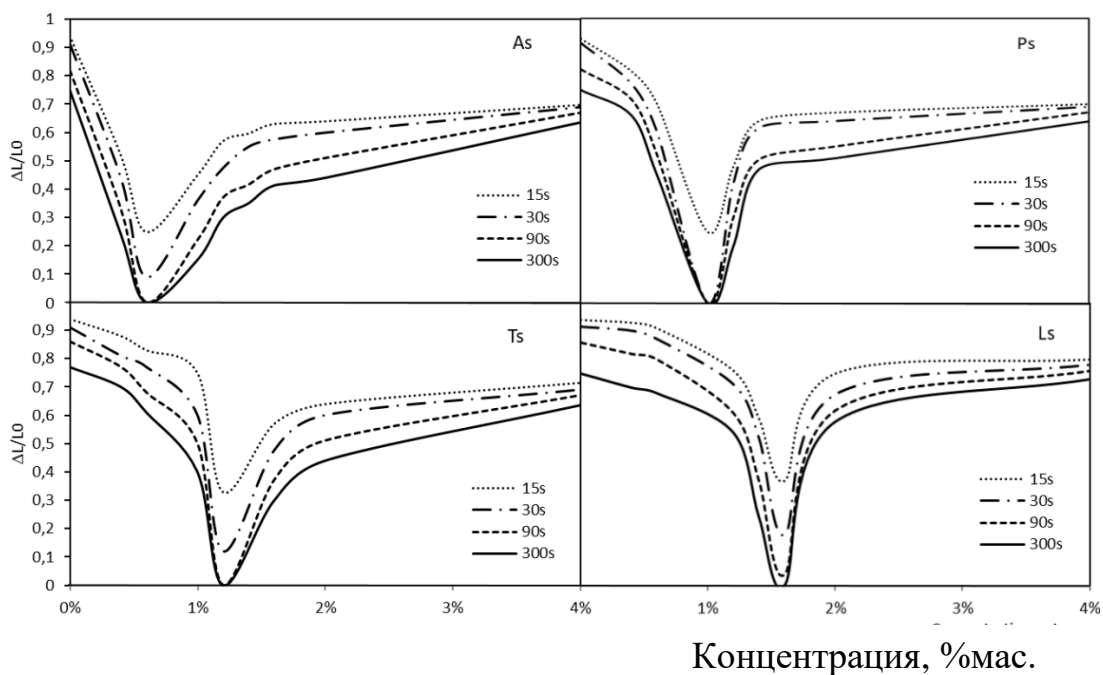


Рисунок 19 – Динамика термическоц остаточной деформации микроотпечатков на ЭД-20 с наночастицами SiO₂ в зависимости от концентрации при 75 °С

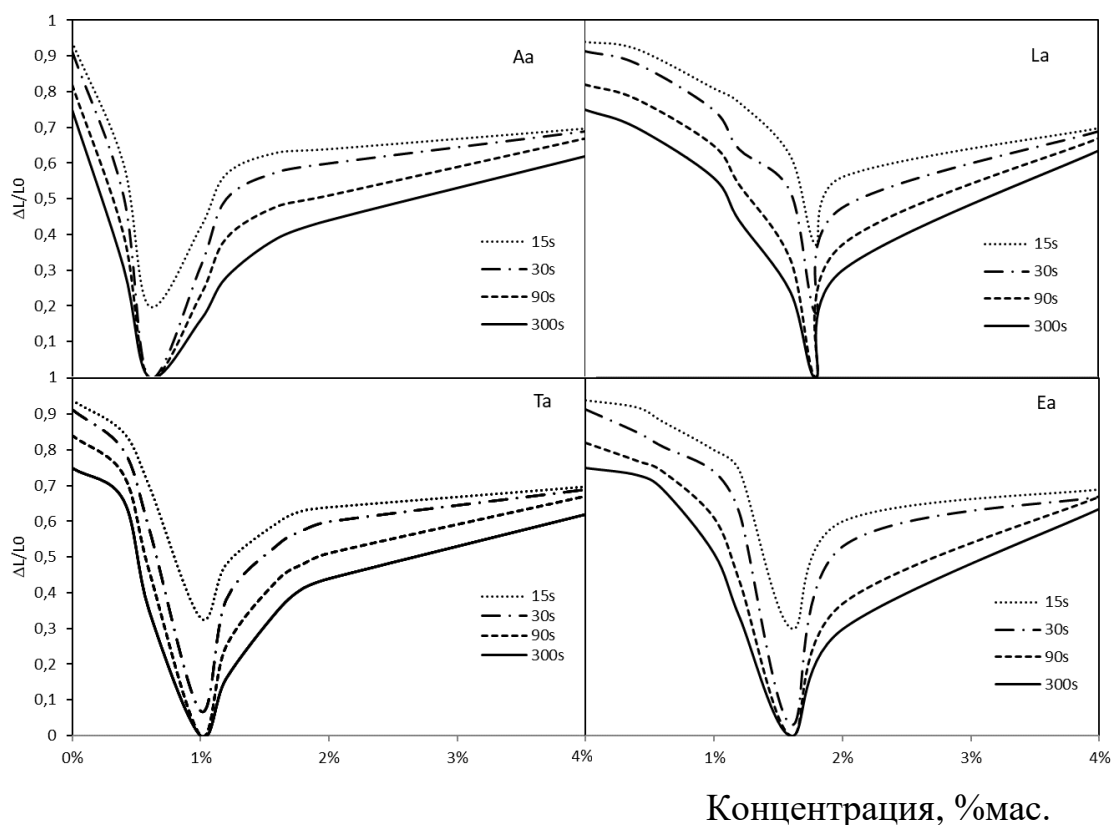


Рисунок 20 – Динамика термической остаточной деформации микроотпечатков на ЭД-20 с наночастицами Al₂O₃ в зависимости от концентрации при 75 °С

На основании результатов глав 3-5 в разделе 5.6. была получена зависимость между интенсивностью взаимодействия частица-смола, определяющая толщину

присоединённого слоя и концентрацию максимума модуля Юнга и фрактальной размерностью (рисунок 21). Видно, что максимум взаимодействия между частицами и средой не соответствует максимуму фрактальной размерности.

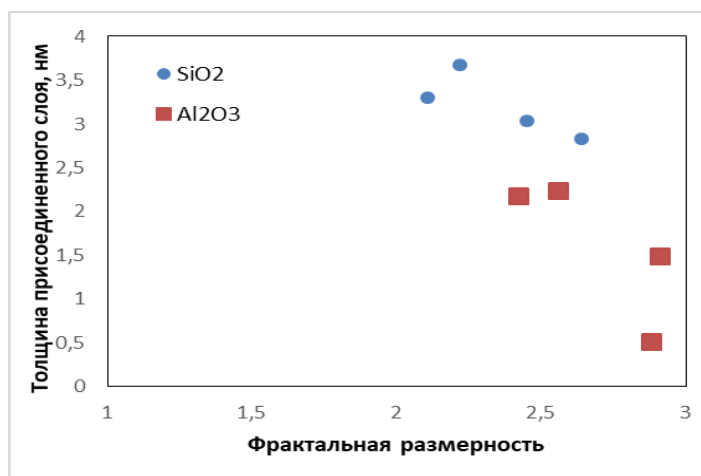


Рисунок 21 – Корреляция фрактальной размерности и толщины присоединенного слоя для наносuspензий на основе эпоксидной смолы ЭД-20

Вероятно, что близкое к идеальному значению фрактальной размерности соответствует наночастицам, которые уже не способны на сильное взаимодействие. Здесь можно провести аналогию с конденсацией молекул на кластер. Известно, что при достижении кластером формы метастабильного изомера вероятность конденсации на него новых молекул резко падает, так как вакантные места исчезают и начинается рост новых кластеров. Здесь так же получается, что менее идеальная структура т.е. более дефектная и значит содержащая больше активных центров поверхности, например, ЛКЦ, оказывается более активной при взаимодействии с дисперсной средой. Наиболее активными являются частицы: среди образцов SiO₂ с D=2.2, а среди образцов Al₂O₃ с D= 2.55.

В главе 6 получены результаты по моделированию влияния наночастиц на полимер-диспергированные жидкие кристаллы (ПДЖК).

В разделах 6.1- 6.2 Обоснованы и сформулированы задачи и методы их решения на данный раздел исследований. Также была определена зависимость коэффициента рефракции ПДЖК (нематический ЖК 5СВ + 10%-ный раствор поливинилацетата) при допировании наноразмерных частиц различных веществ.

В разделе 6.3 Была разработана модель, переориентации молекул ЖК при включении и выключении управляющего электрического поля. Для анализа механизма переориентации молекул ЖК был установлен баланс сил, которые на них действует. Так при подаче управляющего поля, перестроение ЖК зависит от баланса электрических сил, (поворот молекул ЖК вдоль поля) и сил связи между молекулами полимера и ЖК (сохранение исходного положения). При снятии управляющего поля, баланс сил нарушается и молекулы ЖК возвращаются в исходное положение. Дополнительно, нужно помнить, что капли с ЖК имеют некоторый объем и молекулы ЖК, удаленные от межфазной границы, имеют меньшее сцепление с полимером, чем молекулы ЖК, расположенные около границы. То есть, часть молекул ЖК будет перестраиваться быстрее при включении, а другая часть при выключении управляющего поля.

Для учета этих факторов была разработана двухпроцессная модель, причём каждый из процессов описывался экспоненциальным уравнением: перестроение сильно связанных с полимером приповерхностных слоёв капли ЖК (E_{rs} и E_{fs}) и слабосвязанной внутренней области капли (E_{rv} и E_{fv}).

E_{fs} – к-т снижения сигнала (f) у поверхностного слоя(s),

E_{fv} – к-т снижения сигнала (f) в объеме капли(v),

E_{rs} – к-т роста сигнала (r) у поверхностного слоя(s),

E_{rv} – к-т роста сигнала (r) в объеме капли(v).

Обработка экспериментальных данных и расчет коэффициентов в показателях экспонент был выполнен в среде разработки Python библиотеки SciPy. Процессы при выключении $V_{fall}(t)$ и включении поля $V_{rise}(t)$ выглядят следующим образом:

$$V_{fall} = E_{fs} + E_{fv} = A_s e^{G_{fs}(T+W_s)} + A_v e^{G_{fv}(T+W_v)}, \quad (5)$$

$$V_{rise} = V_0 - E_{rs} - E_{rv} = V_0 - A_s e^{G_{rs}(T+W_s)} - A_v e^{G_{rv}(T+W_v)}. \quad (6)$$

При анализе аппроксимации сигнала (рисунок 22), становится понятно, один из членов уравнений (5) и (6) доминирует в начале перестроения (E_{rv} или E_{fs}), а другой с некоторой задержкой (E_{rs} или E_{fv}), что может быть интерпретировано

как последовательные этапы переориентации ЖК, физический смысл которых был описан выше.

При включении управляющего поля (рост светопропускания) можно выделить две области с разными скоростями перестроения:

1) Соответствует перестроению приповерхностных слоёв ЖК, которые взаимодействуют с полимером. Предполагается, что показатель экспоненты будет квадратично расти при росте управляющего поля,

2) Соответствует перестроению молекул ЖК внутри капли. Показатель экспоненты будет почти постоянным.

При выключении управляющего поля оба процесса будут иметь постоянный показатель экспоненты. Амплитуды показателей перестроения (при спаде и росте) должны быть сравнимы по величине, иначе какая-то часть капли не будет перестраиваться, и общий уровень светопропускания будет далек от 100%.

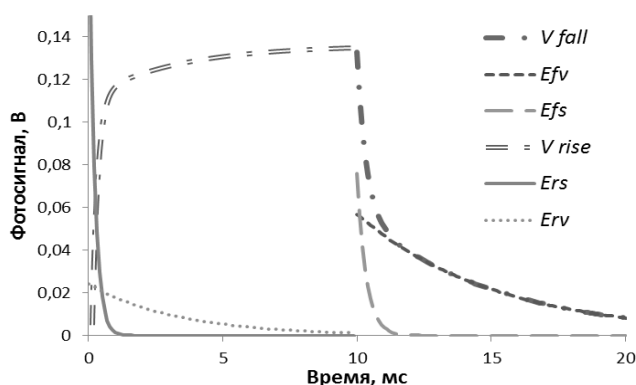


Рисунок 22 – Схема аппроксимации сигнала экспонентами (5) и (6)

В разделе 6.4 проведен анализ перестроения ЖК при выключении управляющего поля. На рисунке 23 представлены зависимости показателей двух мод снижения светопропускания G_{fv} и G_{fs} (5) от величины управляющего поля, для образцов с частицами Al_2O_3 и контрольного образца. На каждом графике приведены результаты для нескольких образцов содержащих частицы Aa одинакового размера (1-4). Из рисунков следует, что показатели экспоненты при выключенном управляющем поле у всех образцов практически не зависят от величины поля, начиная с величины поля 2.5 - 3 В/мкм. По-видимому, при этой напряженности поля значительная часть ЖК в капле уже успевает перестроиться.

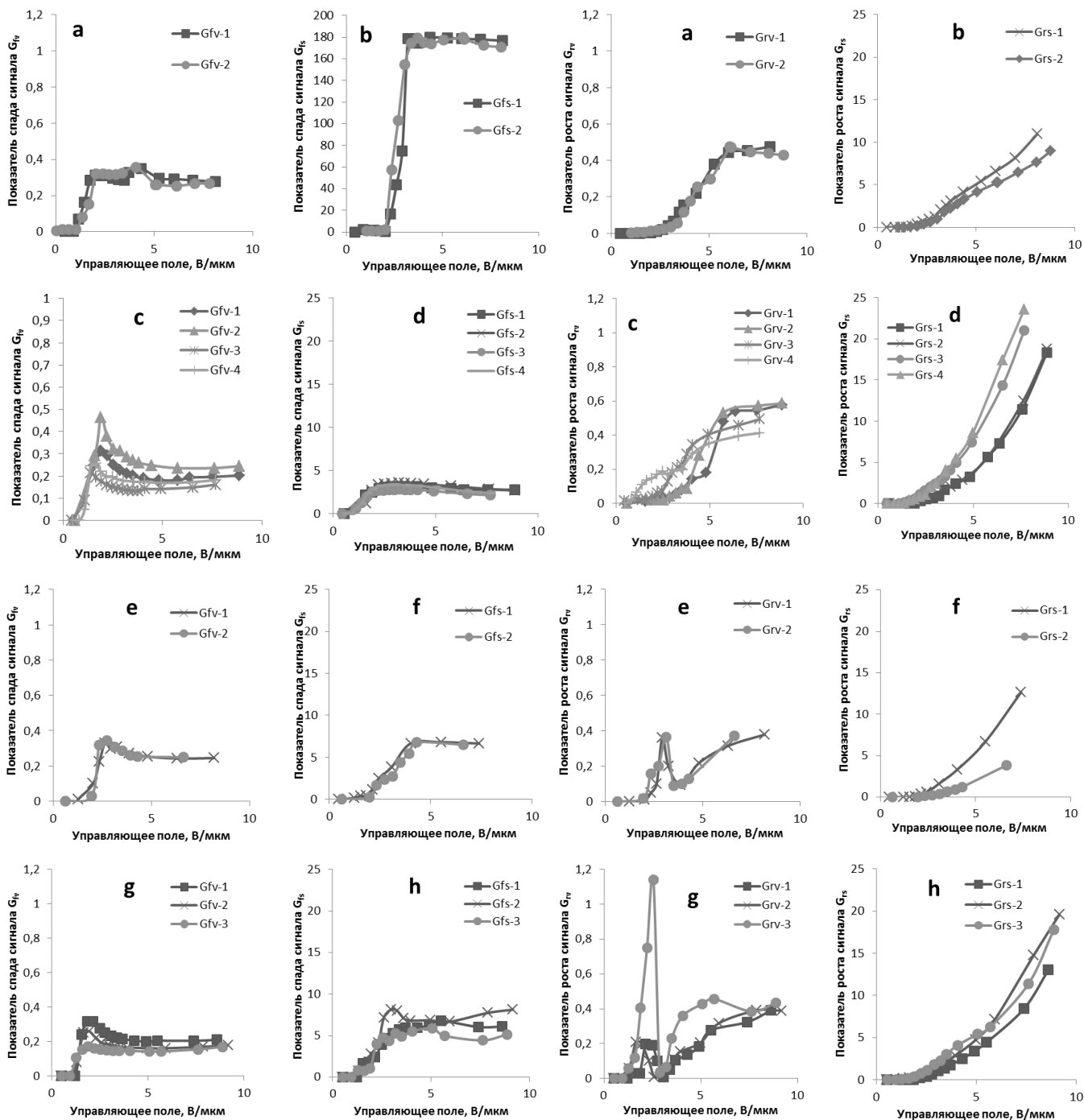


Рисунок 23 – Показатели спада сигнала

G_{fv} (a, c, e, g) G_{fs} (b, d, f, h)

Образцы без добавок – (a, b), Ta39 – (c, d), Ta53– (e, f), Ta114 –(g, h)

Рисунок 24 – Показатели роста сигнала

G_{rv} (a, c, e, g) G_{rs} (b, d, f, h)

Интересно, что медленный процесс протекает одинаково (показатель G_{fv} примерно равен 0.25-0.3) как для контрольного образца, так и для всех образцов, допированных наночастицами. По-видимому, его величина отражает процесс перестроения удаленной от наночастиц частью капли (объемная область). То есть,

добавка наночастиц в ПДЖК незначительно сказывается на этой области перестроения ЖК после выключения электрического поля.

Поверхностная мода имеет заметные различия при сравнении эффекта использованных наночастиц. Максимум показателя экспоненты при выключении управляющего поля у чистого ПЖКП равен примерно 180. Такая большая величина не дает напрямую сравнить его с объемной модой в почти для всех значениях управляющего поля. При допировании ПДЖК, показатель спада выходит на плато около 2.5-3.5 для Та39, 6- 8 для Та53 и 5-7 для Та114. Таким образом видно, что наночастицы увеличивают скорость перестроения ЖК поверхностной моды при выключении управляющего поля.

В разделе 6.5 проведен анализ перестроения ЖК при включении управляющего поля.

Из рисунка 24 видно, что G_{rs} пропорционален квадрату величины управляющего поля, для всех образцов. Коэффициент пропорциональности между G_{rs} и E^2 имеет почти постоянное значение, равное: 0.081 для контрольных образцов, 0.32 для образцов с наночастицами Та39, 0.28 для образцов с наночастицами Та53, 0.22 для образцов с наночастицами Та114. То есть, показатели роста для образцов с наночастицами изменяются примерно в 1.5 раза, и примерно в 3-4 раза выше, чем для образцов без наночастиц. Это также может объясняться уменьшением силы сцепления между полимером и ЖК, как было отмечено в предыдущем пункте. Другим объяснением может быть формирование наночастицами дополнительного поля в приповерхностной области, которое дополнительно стимулирует перестроение ЖК.

Показатель роста сигнала в объемной части капли G_{rv} выходит на насыщение показателя роста (0.4), у всех образцов. То есть, перестроение происходит примерно с одинаковой скоростью и не зависит от частиц.

В разделе 6.6 проведен анализ параметров ПДЖК. приведены показатели экспоненты сигналов при включении и выключении управляющего поля (таблица 7), полученные из зависимостей (рисунки 23, 24). Интересная взаимосвязь прослеживается между снижением скорости спада G_{fs} в области

приповерхностного перестроения и увеличением коэффициента квадратичного роста показателя G_{rs} . Она указывает на уменьшение адгезии между ЖК и полимером, вызванное наночастицами.

Таким образом, использованная двух-экспоненциальная модель перестроения ЖК позволяет с хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные данные, хотя ее элементы (например, показатели спада двух экспонент) могут различаться на порядок. Благодаря этой модели удалось различить две моды процесса перестроения ЖК, и связать поведение каждой моды с наличием допированных наночастиц.

Таблица 7. Показатели экспонент областей ПДЖК

Тип наночастиц	Gf_1	Gf_2	Gr_1	$Gr_2 (\Delta\varepsilon / \gamma_1)$
-	0.31	178	0.45	0.081
Ta39	0.23	3.2	0.48	0.32
Ta53	0.22	6.3	0.3	0.28
Ta114	0.19	7.1	0.34	0.22

В заключении сформулированы выводы диссертации:

1. Разработана физико-математическая модель, учитывающая взаимодействие наночастица – дисперсионная среда, и позволяющая описать экспериментальное изменение вязкости Ньютоновских наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц. В уравнение Бэтчелора введен дополнительный член, описывающий это взаимодействие, который становится незначительным при увеличении размеров частиц до 1 мкм.

2. Получена корреляция между величиной ξ -потенциала наножидкости в диапазоне от -40 до 20 мВ и толщиной присоединенного слоя как параметра интенсивности взаимодействия наночастица–дисперсионная среда. Разработана

методика предсказания вязкости наножидкости на основе измерения ξ -потенциала и использования модифицированного уравнения Бэтчелора.

3. Было показано, что максимальное увеличение модуля Юнга полимерного композита происходит при концентрациях от 0.5 до 2.0 % масс. для наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам. Кинетика термостимулированной релаксации неупругих деформаций также выявила изменения концентрации полного залечивания дефекта от 0.5 до 2.0 % масс., и времени залечивания дефекта в диапазоне от 30 до 300 с при использовании частиц различных методов синтеза.

4. Разработана двухпроцессная модель перестроения нематических жидких кристаллов в виде суммы двух экспонент, относящихся к поверхностной и объемной частям капель ПДЖК и на этой основе создан программный модуль для обработки получаемых данных.

Показано, что при перестроении ЖК в поверхностной области капли показатель экспоненты образцов с наночастицами вырастает в 4-5 раз, а при релаксации снижается в 15 раз, по сравнению с контрольными образцами. В то же время перестроение ЖК в объемной части капли не меняется в обоих случаях при введении частиц.

5. Выявлены отличия в силе Льюисовских и Бренstedовских кислотных и основных центров для наноразмерных SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 , имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам, в частности:

- изменения сдвига частоты ОН валентных колебаний Si–ОН от 87 до 79 см^{-1} при адсорбции СО;

- изменения частот ЛКЦ Al_2O_3 в диапазонах 1447-1455 см^{-1} , 1604-1622 см^{-1} при адсорбции пиридина;

- изменения частот БОЦ SiO_2 в диапазонах 810-930 см^{-1} при адсорбции СО.

6. На основе проведенного анализа выполнено ранжирование наночастиц с точки зрения их воздействия на дисперсионную среду. Наиболее сильное воздействие ожидалось, и полностью подтвердилось, для частиц, полученных

пирогенным методом и далее плазменно-дуговым, испарением материала электронным пучком, электровзрывом и жидкофазными методами.

7. Показано, что фрактальная размерность может быть использована как параметр идентификации наночастиц, максимум воздействия соответствует 2.25 для SiO_2 и 2.6 для Al_2O_3 . Показано, что величина фрактальной размерности увеличивается на 10% при росте величины удельной поверхности для SiO_2 с 50 до 150 $\text{м}^2/\text{г}$ (полученного испарением пучком электронов), и с 90 до 380 $\text{м}^2/\text{г}$ (полученного пирогенным методом). Варьирование метода синтеза приводит к изменению величины фрактальной размерности до 30%.

Список основных публикаций по теме диссертации

A1. Сызранцев, В. В. Вязкость водных дисперсий, содержащих наноразмерные порошки диоксида кремния / Сызранцев В. В., Бардаханов С. П., Лысенко В. И. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7. – №3. – С. 96-101.

A2. Бардаханов, С. П. Синтез гидрофобизированных нанопорошков диоксида кремния // Бардаханов С. П., Завьялов А. П., Лыгденев В. Ц., Лысенко В. И., Скиба С. С., Номоев А. В., Манакон А. Ю., Сызранцев В. В., Романов Н. А., Калашников С. В., Труфанов Д. Ю. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2013. – Т. 8. – № 1. – С. 92-98.

A3. Сызранцев, В. В. Присоединенный слой и вязкость наножидкостей / Сызранцев В. В., Зобов К. В., Завьялов А. П., Бардаханов С. П. // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460. – № 3. – С. 290-292

A4. Syzrantsev, V. V. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity / Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Т. 72. – № 5. – С. 501-506. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.082.

A5. Завьялов, А. П. Синтез нанопорошков меди методом испарения электронным пучком при атмосферном давлении инертного газа / Завьялов А. П., Зобов К. В., Чакин И. К., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 11-12. – С. 53-57.

- A6. Завьялов, А. П. Концепция полной поверхности при получении и применении нанопорошка диоксида кремния / Завьялов А. П., Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2014. – Т. 9. – № 4. – С. 80-88.
- A7. Жаркова, Г. М. Полимерно-жидкокристаллические композиты, допированные нанопорошками неорганических оксидов / Жаркова Г. М., Зобов К. В., Романов Н. А., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 5-6. – С. 45-50
- A8. Nomoev, A. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation / Nomoev A., Bardakhanov S., Schreiber M., Bazarova D., Romanov N., Baldanov B., Radnaev B., Syzrantsev V. // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – № 6. – С. 874-880. – DOI 10.3762/bjnano.6.89.
- A9. Zobov, K. V. Effect of dopant nanoparticles on reorientation process in polymer-dispersed liquid crystals / Zobov K. V., Zharkova G.M., Syzrantsev V. V. // EPL. – 2016. – Т. 113. – № 2. – С. 24001. – DOI: 10.1209/0295-5075/113/24001
- A10. Determination of thermal conductivity of silica dioxide Tarkosil T-50 nanopowder by laser flash technique / Nomoev A. V., Bardakhanov S. P., Syzrantsev V. V., Lygdenov V. T. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2016. – Т. 25. – № 2. – С. 174-181. – DOI: 10.1134/S181023281602003X
- A11. Zavyalov, A. P. Influence of Agglomeration on the Viscosity of Nanofluids / Zavyalov A. P., Syzrantsev V. V., Zobov K. V., Bardakhanov S. P. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 115-123.
- A12. Зобов, К. В. Особенности измерения размеров частиц в гидрозолях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами / Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2016. – Т. 11. – № 4. – С. 68-77.
- A13. Абзаев, Ю. А. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO₂, синтезированного различными методами / Абзаев Ю. А.,

Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 9. – С. 1850-1854. – DOI 10.21883/ФТТ.2017.09.44860.428

A14. Абзаев, Ю. А. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного Al₂O₃ разных методов синтеза / Абзаев Ю. А., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 3. – С. 129-135.

A15. Syzrantsev, V. V. Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods / Syzrantsev V. V., Paukshtis E. A., Larina T. V., Chesalov Ju. A., Bardakhanov S. P., Nomoev A. V. // Journal of Nanomaterials. – 2018. – Т. 2018. – С. 2065687. – DOI 10.1155/2018/2065687

A16. Завьялов. А. П. Модель присоединенного слоя для описания вязкости наножидкости / Завьялов А. П., Сызранцев В. В., Зобов К. В., Тананаев И. Г., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П. // Сибирский физический журнал. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 85-99. – DOI 10.25205/2541-9447-2017-12-2-85-99.

A17. Syzrantsev, V. V. The different fractal structure of oxide nanopowders depending on the method of production / Syzrantsev V. V., Vikulina L. S., Bardakhanov S. P., Nomoev A. V. Kopanitsa N. O. Abzaev Y. A., Demyanenko O. V. // Solid State Phenomena. – 2018. – Т. 271. – С. 124-132. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.271.124.

A18. Nomoev, A. Deformations of microindentations on glassy epoxy mixed with silica nanoparticles / Nomoev A. V., Sanditov D. S., Syzrantsev V. V., Radnaev B. R., Schreiber M. // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – Т. 560. – С. 23-27. – DOI 10.1016/j.physb.2019.02.024

A19. Nomoev, A. V. Special aspects of the thermodynamics of formation and polarisation of Ag/Si nanoparticles / Nomoev A. V., Torhov N. A., Khartaeva E. S., Syzrantsev V. V., Yumozhapova N. V., Tsyrenova M. A., Mankhirov V. N. // Chemical Physics Letters. – 2019. – Т. 720. – С. 113-118. – DOI 10.1016/j.cplett.2019.02.015

- A20. Yumozhapova, N. V. Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures / Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Khartaeva E. C. // Beilstein Journal Nanotechnology. – 2019. – № 10. – С. 2497-2504. – DOI:10.3762/bjnano.10.240
- A21. Сызранцев, В. В. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO₂ / Сызранцев В. В., Абзаев Ю. А. // Известия вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 12. – С. 49-54. – DOI 10.17223/00213411/62/12/49
- A22. Лыгденов, В. Ц. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на свойства лакокрасочного покрытия из перхлорвиниловой эмали / Лыгденов В. Ц., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П., Энктор Л., Тувжаргал Н., Паукштис Е. А., Ларина Т. В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61. – № 5(363). – С. 246-254. – DOI 10.15372/PMTF20200525
- A23. Syzrantsev, V. V. Structural, surface and optical properties of nanoalumina produced by various ways / Syzrantsev V. V., Larina T. V., Abzaev Yu. A., Paukshtis E. A., Kostyukov A. I. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 1000(1). – С. 012001. – DOI 10.1088/1757-899X/1000/1/012001.
- A24. Syzrantsev, V. V. Surface polymorphism of silica nanoparticles / Syzrantsev V. V., Paukshtis E. A., Larina T. V. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 1008(1). – С. 012030. – DOI: 10.1088/1757-899X/1008/1/012030
- A25. Nomoev, A. V. Adhesion of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Tarkosil Silica Nanoparticles / Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Bardakhanov S. P., Romanov N. A., Khartaeva E. C., Gaponenko V. R., Radnaev B. R. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2021. – Т. 30. – № 1. – С. 40-50. – DOI 10.1134/S1810232821010045

- A26. Анализ вариации свойств поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных разными методами / Сызранцев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 369-378. – DOI 10.17308/kcmf.2022.24/9860
- A27. Syzrantsev, V. V. The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer / Syzrantsev V.V., Arymbaeva A.T., Zavjalov A.P., Zobov K.V. // Materials Physics and Mechanics. – 2022. – Т. 48. – № 3. – С. 386-396. – DOI 10.18149/MPM.4832022_9
- A28. Сызранцев, В. В. Роль структуры поверхности наночастиц в упрочнении ими эпоксидной смолы / Сызранцев В.В. // Наноиндустрия. – 2022. – Т. 15. – № 6(116). – С. 346-353. – DOI 10.22184/1993-8578.2022.15.6.346.353
- A29. Syzrantsev, V.V. Comparative study of surface acid-base properties of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles prepared by different methods / Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A. // Glass Physics and Chemistry. – 2022. -Vol.48. №6. -С. 636–641. DOI: 10.1134/S1087659622800082
- A30. Сызранцев, В.В. Деформационные свойства отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами SiO_2 и Al_2O_3 , различных методов синтеза / Сызранцев В.В. // Materials Physics and Mechanics. – 2023. – Т.51. – №1: – С. 10-18. DOI: 10.18149/MPM.5112023_2.
- A31. Сызранцев, В.В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния / Сызранцев В.В. // Цветные металлы. – 2023. – №8. – С. 34 – 38.