ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ, 2025, том 16, № 1, с. 30–37

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 533.924:544.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ОЛОВА, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2025 г. О. А. Бутусова[a], Н. А. Булычев[a], *

[a]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия*

******E-mail: nbulychev@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.
После доработки 26.03.2024 г.
Принята к публикации 10.04.2024 г.

Образцы наночастиц оксида олова были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации. Используя растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве, были получены образцы полимерных композиционных материалов с гомогенным распределением наночастиц. В качестве полимерной матрицы использовался сополимер этилена и винилацетата. Синтезированные в плазменном разряде под действием ультразвука наночастицы оксида олова в виде водной суспензии были исследованы методом динамического рассеяния света и показано, что синтезированные частицы имеют пик распределения в области размеров 50–60 нм, при ультразвуковом воздействии пик распределения смещается в область 30–40 нм. Измерение значений электрокинетического потенциала поверхности исходных наночастиц в водной дисперсионной среде позволило установить, что под воздействием ультразвука частицы оксида олова приобретают дополнительные активные центры адсорбции, способные к взаимодействию с функциональными группами полимерной матрицы. На изображениях пленок композиционного материала, полученных на сканирующем электронном микроскопе видны наночастицы и агломераты наночастиц оксида олова. По данным рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализа оказалось возможно качественно подтвердить наличие олова внутри полимерной пленки: на спектрах видны пики, относящиеся к наночастицам оксида олова.

Ключевые слова: наночастицы, плазма, ультразвук, кавитация, оксид олова, композиционные материалы

DOI: 10.56304/S2079562924060083

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разработки методов, технологии и оборудования для получения функциональных и конструкционных композиционных материалов, а также функциональных элементов из наполненных полимеров с использованием новых физических принципов и новых материалов весьма актуальна в отрасли инженерных наук. Особенно важным при этом является обеспечение необходимых физико-химических и физико-механических характеристик получаемых материалов, что обеспечивается как свойствами дисперсного наполнителя, так и взаимодействием наполнителя и матрицы.

Для решения этих задач опробован разработанный в рамках предыдущих исследований и хорошо зарекомендовавший себя подход к решению проблемы повышения эффективности генерации в жидкой фазе наночастиц металлов и их оксидов с воспроизводимыми физико-химическими и геометрическими характеристиками за счет инициирования стационарного и импульсного частотного разряда между электродами из заданного материала. В рамках этого подхода важным фактором является изменение свойств жидкой среды и параметров разряда в жидкости за счет ультразвукового акустического поля [1].

При этом, как было доказано ранее, использование ультразвуковой кавитации позволяет решить задачу предотвращения агломерации полученных наночастиц после синтеза и активирует их поверхность путем создания на ней дополнительных активных центров адсорбции, что способствует эффективному взаимодействию таких частиц с органическими полимерами и позволяет создавать полимерные композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами [2]. Вместе с тем, ультразвуковые колебания ниже порога кавитации в процессе синтеза способствуют возникновению внутри реакционной зоны интенсивных акустических течений, которые удаляют синтезированные наночастицы из зоны разряда

для предотвращения их спекания и окисления, и одновременно подводят в реакционную зону новых порций жидкой среды для обеспечения постоянства состава жидкой фазы в зоне реакции и воспроизводимых условий синтеза наночастиц [3, 4].

Наночастицы оксида олова (SnO_2) обладают рядом важных характеристик, таких как весьма реакционноспособная поверхность, термическая стабильность и биосовместимость [5–7]. Уникальная геометрия и структура наночастиц SnO_2 облегчает потенциальное взаимодействие с органическими макромолекулами, эффективное включение в органо-неорганические композиты [8]. Активная поверхность этих наночастиц может быть модифицирована функциональными группами для связывания различных видов полимерных молекул [9, 10]. Таким образом, наночастицы SnO_2 широко применяются в различных приложениях, связанных с получением композиционных материалов на их основе. Наночастицы SnO_2 зачастую синтезируются при помощи гидротермального метода [11, 12]. Такие наночастицы имеют почти однородную сферическую форму со средним размером менее 60 нм и обладают хорошей коллоидной стабильностью.

Целью данной работы является разработка подходов к созданию на основе синтезированных дисперсных систем наночастиц оксида олова SnO_2 композиционных материалов с использованием органической полимерной матрицы на основе полиэтилена и винилацетата, пригодных для применения в качестве функциональных и конструкционных материалов, исследование принципов их формирования и свойств, в том числе с использованием ультразвуковой кавитации, а также создание композиционных материалов с заданными характеристиками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы наночастиц оксида олова были синтезированы в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации, как описано ранее в предыдущих работах [1, 2]. В качестве электродов использовали проволоку из олова (99.99%) диаметром 2 мм. Синтез проводился в дистиллированной воде. После синтеза часть суспензии наночастиц осаждали в центрифуге при 6000 об./мин в течение 10 мин, затем сушили в вакууме при 150°C. Другую часть анализировали в виде суспензии.

Размер частиц и значение ξ-потенциала определяли на приборе Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания) и приборе Photocor Compact (Photocor, Россия). Образцы композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Supra 40-30-87 (Carl Zeiss, ФРГ). Идентификация фазового состава полученных образцов была осуществлена на установке Bruker D8 Advance (Bruker, ФРГ), работающей в режиме отражения на Cu Kα – излучении (40 кВ, 40 мА, λ = 1.54056 Å). Качественное определение металла в полученных образцах материалов методом рентгенофлюоресцентного анализа проводили на анализаторе Olympus Vanta (Olympus, Япония) в режиме GeoChem с 3-х лучевым режимом (время сканирования: 45 с на каждом луче).

Для создания композитов с гомогенным распределением наночастиц использовали растворную технологию, а затем технологию компаундирования в расплаве с помощью лабораторных смесительных вальцев с подогревом [13]. В качестве полимерной матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом. Содержание винилацетата в сополимере 28%, показатель текучести расплава 25 г/10 мин. Сополимер растворяли в химически чистом бутилацетате при 60°C при перемешивании магнитной мешалкой. В полученный раствор всыпали порошок наночастиц, продолжая перемешивание. Для разбивания агломератов частиц в растворе полимера использовали погружной высокоскоростной диспергатор IKA T18 Digital ULTRA TURRAX (IKA, ФРГ) в течение 10 мин при скорости 10000 об./мин. Для ультразвуковой обработки наночастиц перед получением образца использовали ультразвуковой излучатель “Техносоник-1000” (Техносоник, Россия) при частоте 40 кГц и интенсивности 2 Вт/см^2 в течение 2 мин. После диспергирования растворы высушивали под тягой. Высушенные образцы затем подвергали вальцеванию. Смесительные вальцы предназначены для приготовления и переработки резиновых, пластиковых смесей при различных параметрах технологических процессов. Перед вальцеванием измельченные компоненты подвергали кондиционированию при температуре 50 $\pm$ 5°C в сушильном шкафу (Loip, Россия) в течение 3 ч. Для получения композита получившийся высушенный концентрат разбавляли гранулами чистого сополимера до требуемой итоговой концентрации наполнителя. Смешивание в расплаве осуществляли на лабораторных смесительных вальцах UBL-6175-BL (Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co., Ltd., КНР). При компаундировании использовали следующие технологические параметры: 8 об./мин и зазор между валками 1 мм, температурный режим валков 130°C и 150°C. Далее осуществляли прессование пленок на целлофановой подожке с помощью лабораторного гидравлического пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150°C и давлении 20 кгс/см^2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ультразвуковое воздействие на жидкофазную среду в режиме развитой кавитации изменяет в процессе плазмохимических реакций условия электри-

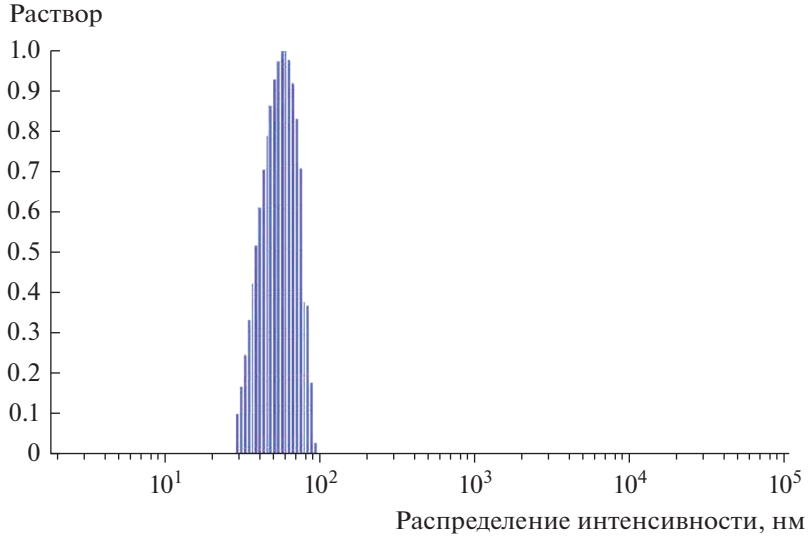

Рис. 1. Результаты исследований методом ДРС наночастиц оксида олова без предварительного ультразвукового воздействия.

ческого пробоя между разрядными электродами в реакционной камере за счет того, что кавитационные пузырьки в электрическом поле способны выстраиваться в цепочки, таким образом изменяя среду с жидкофазной на паро-жидкостную, при этом сам разряд имеет падающую вольт-амперную характеристику, схожую с вольт-амперной характеристикой аномального тлеющего разряда в газе [1, 2]. Оптически это проявляется в виде более интенсивного свечения разряда. Важно отметить также, что интенсивная ультразвуковая кавитация в процессе синтеза обеспечивает эффективное диспергирование образующихся частиц.

Типичными параметрами разряда при синтезе и наночастиц являются следующие: напряжение постоянного тока 50–70 В, сила тока 4–5 А. Такие параметры выбраны, с одной стороны, исходя из необходимости обеспечить поддержание устойчивого разряда, а с другой стороны – создать воспроизводимые условия для синтеза твердофазных наночастиц.

Синтезированные в плазменном разряде под действием ультразвука наночастицы оксида олова в виде водной суспензии были исследованы методом динамического рассеяния света (ДРС). Эти измерения были проведены для определения размеров частиц и их распределения по размерам для оценки однородности полученного материала. При этом суспензии наночастиц анализировались в двух вариантах: часть частиц анализировалась в том виде, как они были синтезированы в результате плазмохимического синтеза, а другая часть анализировалась после предварительной ультразвуковой обработки в течение 2 мин при удельной мощности 1 Вт/см^3 и частоте 40 кГц.

Результаты этих измерений представлены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 и 2 можно заключить, что синтезированные частицы имеют пик распределения в области размеров 50–60 нм, ширина кривой распределения по размерам находится в пределах 30–80 нм. Основываясь на результатах предыдущих исследований, этот факт можно объяснить частичной агломерацией наночастиц при хранении после синтеза [3]. При ультразвуковом воздействии на суспензии наночастиц агломераты распадаются и пик распределения смещается в область 30–40 нм, при этом ширина кривой распределения по размерам 25–55 нм, как видно из рис. 2.

Как было доказано в предыдущих исследованиях, использование ультразвуковой кавитации позволяет решить проблему предотвращения агломерации полученных наночастиц после синтеза и активирует их поверхность за счет создания на ней дополнительных активных центров адсорбции, что обеспечивает эффективное взаимодействие таких частиц с органическими полимерами и дает возможность создавать полимерные композиционные материалы с улучшенными физико-химическими свойствами [4, 14–16].

Для этих испытаний синтезированные наночастицы оксида олова были исследованы как субстраты для адсорбции водорастворимого полимера поливинилового спирта. Поливиниловый спирт является широко используемым неионогенным полимером, гидроксильные функциональные группы которого могут образовывать сильные межмолекулярные водородные связи и энергетически эффективно взаимодействовать с поверхностью полярных частиц и полярными функциональ-

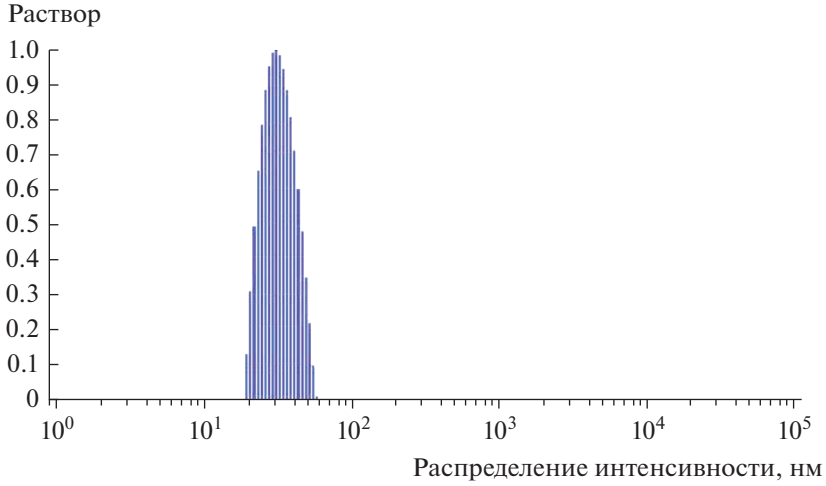

Рис. 2. Результаты исследований методом ДРС наночастиц оксида олова после предварительного ультразвукового воздействия.

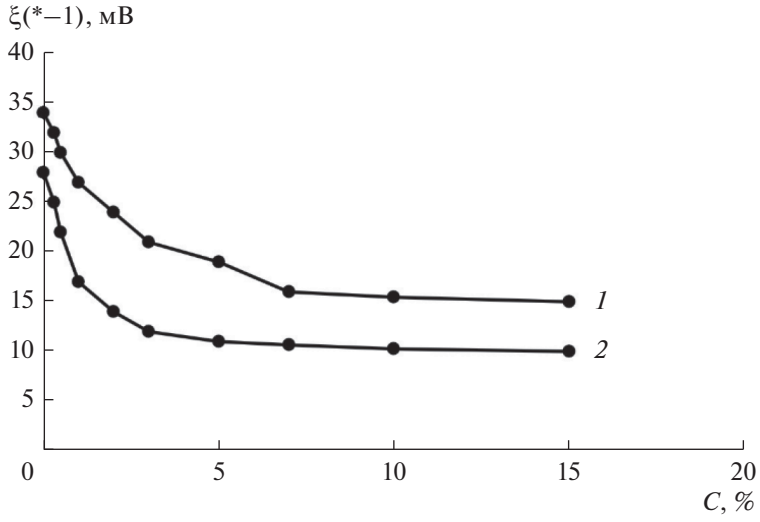

Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала наночастиц оксида олова от относительной концентрации поливинилового спирта. *1* – Наночастицы до ультразвукового воздействия, *2* – наночастицы после ультразвукового воздействия.

ными группами других полимеров. Метод измерения электрокинетического потенциала поверхности был применен к обоим типам наночастиц, синтезированных в плазменном разряде: без предварительного ультразвукового воздействия (к таким взаимодействиям относятся многие виды разрядов, которые представляют широкий класс устройств, см., например, [17–27]) и после него. Данные измерения электрокинетического потенциала представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что значение электрокинетического потенциала поверхности исходных наночастиц в водной дисперсионной среде составляет –28 мВ, что согласуется с данными работы [11] и увеличивается при действии интенсивного ультразвука до –34 мВ. Аналогичные тенденции для значений электрокинетического потенциала при воздействии ультразвука были ранее показаны для частиц оксидов цинка, титана, железа и других [15, 16].

В присутствии поливинилового спирта значение потенциала поверхности частиц снижается, т.к. поливиниловый спирт является неионогенным полимером. Для наночастиц без ультразвукового воздействия равновесное значение потенциала поверхности –12 мВ достигается при концентрации полимера 3–4 мас. % по отношению к массе частиц, а под действием ультразвука насыщение адсорбционного слоя достигается при 7 мас. %

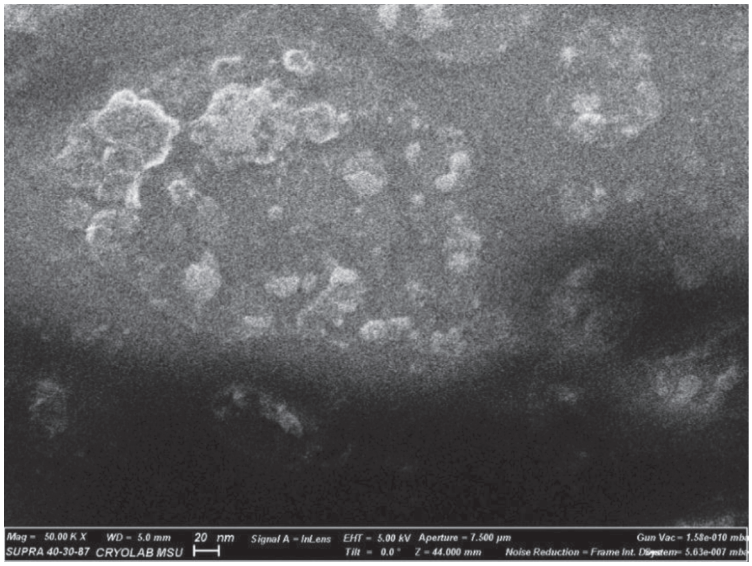

Рис. 4. Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии пленок композиционного материала на основе наночастиц оксида олова без ультразвукового воздействия.

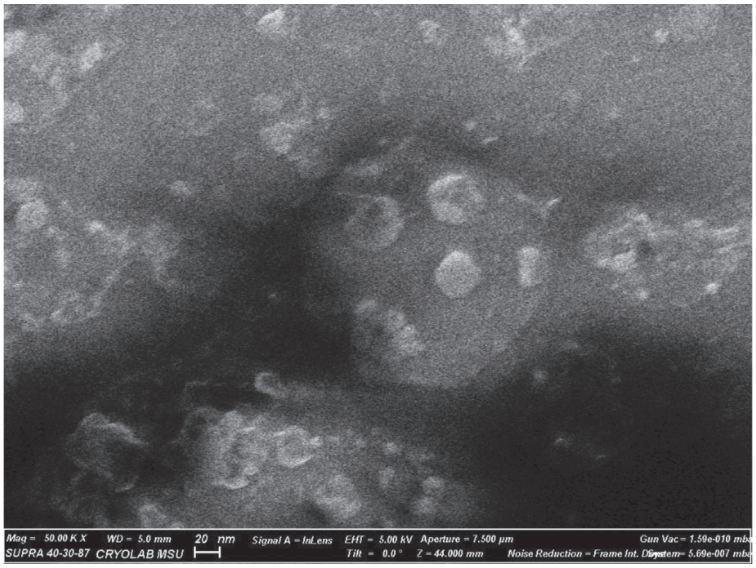

Рис. 5. Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии пленок композиционного материала на основе наночастиц оксида олова после ультразвукового воздействия.

полимера и значение потенциала поверхности составляет при этом –16 мВ. Эти данные указывают на то, что под воздействием ультразвука частицы оксида олова приобретают дополнительные активные центры адсорбции, способные к взаимодействию с функциональными группами полимерной матрицы.

С использованием двух исследованных видов наночастиц (в отсутствие и в присутствии ультразвукового воздействия) были получены образцы полимерных композиционных материалов. В качестве полимерной матрицы использовался сополимер полиэтилена и винилацетата [13]. Из полученного композиционного материала методом горячего прессования были изготовлены пленки толщиной 100 мкм. Образцы пленок были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Эти результаты приведены на рис. 4 и 5.

На изображениях, полученных на сканирующем электронном микроскопе видны наночастицы и агломераты наночастиц оксида олова (рис. 4). Можно видеть, что размер первичных наноча-

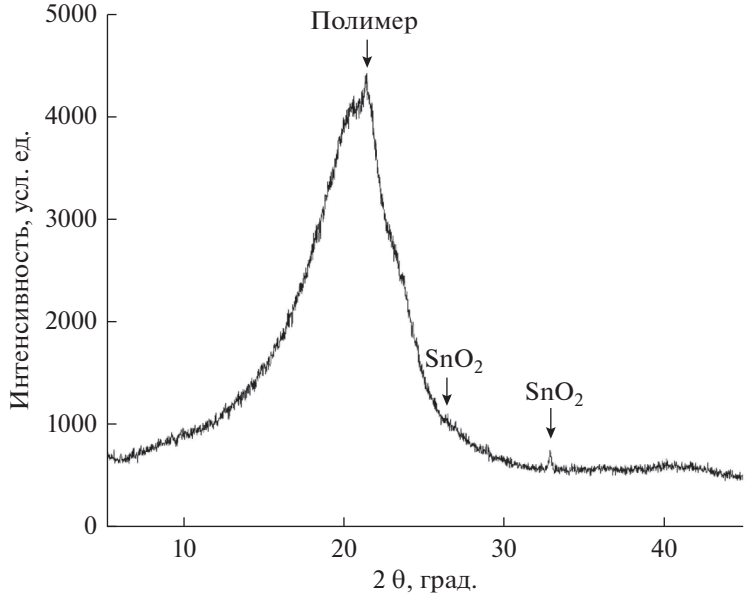

Рис. 6. Результаты исследования образца пленки из композиционного материала на основе наночастиц оксида олова методом рентгенофазового анализа.

стиц находится в основном в диапазоне 30–50 нм, размер небольших агломератов – до 70 нм. Наряду с ними, наблюдаются и крупные агломераты с размером порядка 100 нм. На рис. 5 приведены СЭМ-изображения полимерных пленок, полученных на основе наночастиц оксида олова, подвергнутых предварительному ультразвуковому воздействию. Видно, что агломераты частиц практически не наблюдаются; размер распределенных в полимерной матрице наночастиц составляет примерно 30–50 нм.

На рис. 6 показаны результаты исследований образцов полимерных пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата в качестве матрицы методом рентгенофазового анализа.

По данным рентгенофазового анализа в образце пленки присутствуют минимум две фазы. На дифрактограмме образца присутствует пик при $2\theta = 21.2°$, относящийся к полимеру и слабые пики при $2\theta = 26.2°$ и $32.9°$, относящиеся к SnO_2 (JCPDS # 41-1445).

На рис. 7 показаны результаты исследований образцов полимерных пленок на основе наночастиц оксида олова и сополимера полиэтилена и винилацетата в качестве матрицы методом рентгенофлюоресцентного анализа.

При помощи рентгенофлюоресцентного анализа оказалось возможно качественно подтвердить наличие олова внутри полимерной пленки: на спектре видны пики, относящиеся к наночастицам оксида олова.

Таким образом, в результате проведенных исследований методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализа были охарактеризованы образцы пленок полимерного композиционного материала на основе наночастиц оксида олова и подтверждено включение наночастиц в полимерную матрицу. Рентгенографическое исследование выявило несколько пиков при $2\theta = 26.2°$ и $32.9°$, соответствующих кристаллической структуре синтезированных наночастиц SnO_2, что согласуется с ранее опубликованными данными [11, 12]. Также показано, что активация поверхности частиц с помощью метода ультразвукового воздействия является важным фактором, способным существенно повысить эффективность взаимодействия частиц наполнителя и полимерной матрицы. Похожие эффекты были получены в экспериментах с наночастицами оксида графена [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что синтезированные частицы имеют пик распределения в области размеров 50–60 нм, при ультразвуковом воздействии на суспензии наночастиц агломераты распадаются и пик распределения смещается в область 30–40 нм, при этом значение электрокинетического потенциала поверхности исходных наночастиц составляет –28 мВ и увеличивается при действии интенсивного ультразвука до –34 мВ. Для наночастиц без ультразвукового воздействия равновесное значение потенциала поверхности –12 мВ достигается при концентрации полимера 3–4 мас. % по отно-

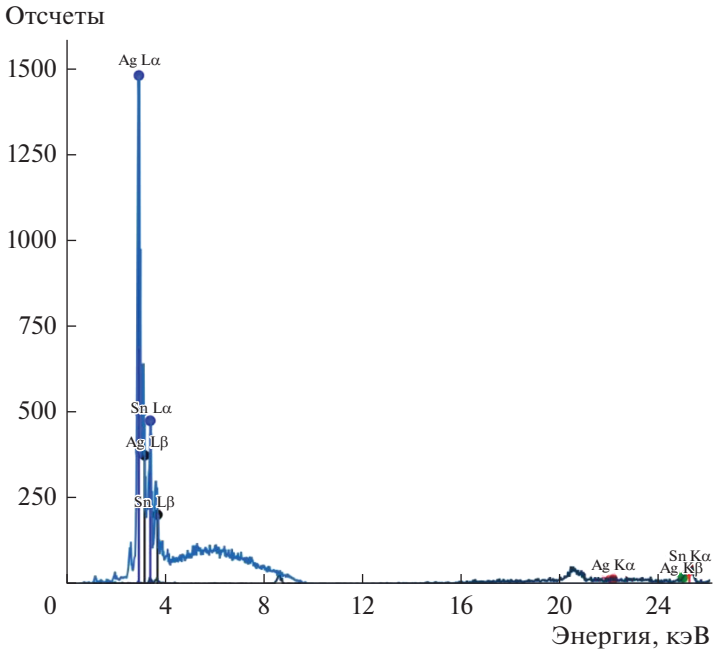

Рис. 7. Результаты исследования образца пленки из композиционного материала на основе наночастиц оксида олова методом рентгенофлюоресцентного анализа.

шению к массе частиц, а под действием ультразвука насыщение адсорбционного слоя достигается при 7 мас. % полимера и значение потенциала поверхности составляет при этом −16 мВ. СЭМ-изображения полимерных пленок, полученных на основе наночастиц оксида олова, подвергнутых предварительному ультразвуковому воздействию показывают, что агломераты частиц практически не наблюдаются, размер наночастиц, распределенных в полимерной матрице составляет примерно 30–50 нм. На дифрактограмме образца пленки присутствует пик при $2\theta = 21.2°$, относящийся к полимеру и пики при $2\theta = 26.2°$ и 32.9°, относящиеся к SnO_2. С помощью рентгенофлюоресцентного анализа оказалось возможно качественно подтвердить наличие олова внутри полимерной пленки.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., et al* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2012. V. 39. P. 214–220.
2. *Burkhanov I.S., Chaikov L.L., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Krasovskii V.I.* // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2014. V. 41. P. 297–304.
3. *Bulychev N.A.* // Nanosci. Techn.: Int. J. 2021. V. 12 (3). P. 91–97.
4. *Bulychev N.A.* // Nanosci. Techn.: Int. J. 2022. V. 13 (1). P. 55–65.
5. *Toledo-Antonio J.A., Gutiérrez-Baez R., Sebastian P.J., Vázquez A.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 174 (2). P. 241–248.
6. *Patil P.S., Kawar R.K., Seth T., Amalnerkar D.P., Chigare P.S.* // Ceram. Int. 2003. V. 29 (7). P. 725–734.
7. *Rehman S., Asiri S.M., Khan F.A., Jermy B.R., Khan H., Akhtar S., Qurashi A.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4 (14). P. 4013–4017.
8. *Cao N., Xie X., Zhang Y., Zhao Y., Cao L., Sun L.* // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 34. P. 9–13.
9. *Lou X.W., Yuan C., Archer L.A.* // Small. 2007. V. 3 (2). P. 261–265.
10. *Devi R.K., Muthusankar G., Gopu G., Berchmans L.J.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 598. P. 124825.
11. *Ahmadabad L.E., Kalantari F.S., Liu H., Hasan A., Gamasaee N.A., Edis Z., Attar F., Ale-Ebrahim M., Rouhollah F., Babadaei M.M.N., Sharifi M., Shahpasand K., Akhtari K., Falahati M., Cai Y.* // Mat. Sci. Eng. C. 2021. V. 119. P. 111649.
12. *Chiu H.C., Yeh C.S.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111 (20). P. 7256–7259.
13. *Булычев Н.А., Михайлов Ю.Г.* // РЭНСИТ. 2023. Т. 15 (2). С. 161–168. https://doi.org/10.17725/rensit.2023.15.161
14. *Bulychev N.A., Kolesnik S.A.* // IOP Conf. Proc. 2022. V. 2231. P. 012012.
15. *Bulychev N., Dervaux B., Dirnberger K., Zubov V., Du Prez F.E., Eisenbach C.D.* // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 9 (211). P. 971–977.
16. *Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A.,*

Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010. V. 57 (3). P. 1377–1381.

17. *Кузенов В.В., Рыжков С.В.* // Теплофиз. выс. темп. 2021. Т. 59 (4). С. 92–501.
18. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* // Probl. At. Sci. Technol. 2013. No. 4 (86). P. 103–107.
19. *Ryzhkov S.V.* // Probl. At. Sci. Technol. 2010. No. 4 (7). P. 105–110.
20. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 5538.
21. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* // Comput. Therm. Sci. 2021. V. 13. P. 45–56.
22. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. P. 3610.
23. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* // Probl. At. Sci. Technol. 2013. No. 1 (83). P. 12–14.
24. *Кузенов В.В., Рыжков С.В.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2019. Т. 10. С. 263–270.
25. *Клименко Г.К., Кузенов В.В., Ляпин А.А., Рыжков С.В.* Расчет, моделирование и проектирование генераторов низкотемпературной плазмы. Уч. 2021. Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана.
26. *Varaksin A.Yu., Ryzhkov S.V.* // Mathematics. 2023. V. 11. P. 3293.
27. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Mathematics. 2022. V. 10. P. 2130.
28. *Ioni Y., Sapkov I., Kirsanova M., Dimiev A.M.* // Carbon. 2023. V. 212. P. 118122.
29. *Ioni Y., Khamidullin T., Sapkov I., Brysko V., Dimiev A.M.* // Carbon Lett. 2024. V. 34. P. 1219–1228; Ibid. Correction. https://doi.org/10.1007/s42823-024-00765-7

Fabrication of Polymer Films with Tin Oxide Nanoparticles Synthesized in a Plasma Discharge Under the Effect of Ultrasound

O. A. Butusova[1] and N. A. Bulychev[1, *]

[1] Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

**e-mail: nbulychev@mail.ru*

Received March 26, 2024; revised March 26, 2024; accepted April 10, 2024

Abstract—Samples of tin oxide nanoparticles have been synthesized in a plasma discharge under the effect of ultrasonic cavitation. Using solution technology and then melt compounding technology, samples of polymer composite materials with a homogeneous distribution of nanoparticles have been obtained. A copolymer of ethylene and vinyl acetate has been used as a polymer matrix. Tin oxide nanoparticles in the form of an aqueous suspension synthesized in the plasma discharge under the effect of ultrasound have been studied by dynamic light scattering. It has been shown that the synthesized particles have a distribution peak in the size range of 50–60 nm; ultrasonic treatment shifts the distribution peak to the region of 30–40 nm. The measurement of the electrokinetic potential of the surface of the initial nanoparticles in an aqueous dispersion medium has allowed us to establish that under the effect of ultrasound, tin oxide particles acquire additional active adsorption sites capable of interacting with the functional groups of the polymer matrix. nanoparticles and agglomerates of tin oxide nanoparticles are visible in the scanning electron microscopy images of composite material films. The X-ray phase and X-ray fluorescence analysis has qualitatively confirmed the presence of tin inside the polymer film: peaks related to tin oxide nanoparticles are visible in the spectra.

Keywords: nanoparticles, plasma, ultrasound, cavitation, tin oxide, composite materials