



УДК 678.01:537.63:537.212

Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза,
член-кореспондент НАН України **Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткаліч,**
М. М. Загорний

Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей наноккомпозитів ЕП — 3%CdO та ЕП — 3%(CdO + ПАН)

Вперше проведено рентгеноструктурний аналіз наноккомпозитів ЕП — 3%CdO та ЕП — 3%(CdO + ПАН). Встановлено, що CdO не змінює свою кристалічну кубічну систему в складі наноккомпозитів. Показано, що формування хімічної сітки терморектопласта приводить до зменшення розмірів кристалітів CdO з 24,9 до 14,2 нм. Динамічні механічні дослідження наноккомпозитів показали, що формування під впливом ПМП або ПЕП зумовлює депресію модуля еластичності порівняно із зразками, сформованими у звичайних умовах. Енергію активації процесів склування ЕП можна направлено змінювати, залучаючи до отвердження фізичні поля.

Останні 10–15 років все активніше проводяться дослідження оксидів металів не лише як наповнювачів і барвників полімерів, а й як тонких наноструктурованих плівок [1, 2]. Застосовують їх як елементи оптоелектроніки, сенсорних приладів управління температурою, як напівпровідники тощо. Серед оксидів металів помітне місце займає оксид кадмію як сполука, дуже чутлива до умов синтезу і подальшої модифікації структури та кристалічності зразків із залученням природи поверхні, молярної концентрації, тиску та відпалення [2–4]. Введення оксиду кадмію до епоксидної смоли впливатиме на її перехід до зшитого стану і, відповідно, на структуру полімеру, що відіб'ється на кристалічних параметрах CdO, структурі, надмолекулярних параметрах та механічних властивостях. Це обумовлено тим, що в роботі [5] при застосуванні методу термомеханічного аналізу наноккомпозитів (НК), наповнених CdO та отверджених за різних умов, були встановлені кореляційні зв'язки між величинами енергії активації процесу розклування міжвузлових сегментів ЕП та модулем пружності (E') НК. Тому, використовуючи методи рентгеноструктурного та динамічного механічного аналізу, доцільно дослідити зв'язки між кристалічною структурою та дина-

© Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткаліч, М. М. Загорний, 2014

мічними механічними властивостями НК, що отверднуті в умовах дії фізичних полів на їх полярні системи — CdO ↔ ЕП та CdO ↔ ЕП ↔ ПАН.

Зразки НК формувалися на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ЕС) ГОСТ 10 577-84 (РФ) та отверджувача — триетилентетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka”. Як наповнювач ЕП використовувався CdO фірми “Merck Chemicals”. Розмір частинок CdO визначався лазерною гранулометриєю на приладі “Zetasizer HS 1000” фірми Malvern. Встановлено, що середній розмір частинок CdO — 190 нм. Наповнювач поліанілін (ПАН) синтезували окислювальною полімеризацією відповідно до методу, описаному в роботі [6]. Розміри частинок ПАН $d = 0,4-0,9$ мкм визначалися сканувальною мікроскопією.

Змішування ЕС з наповнювачами виконували згідно з розробленою методикою [7]. Зразки отверджували за нормальних умов (н. у.) та в умовах дії постійного магнітного (ПМП) з $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або електричного поля (ПЕП) з $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м при температурі 293–297 К упродовж 24 год. Вибір вказаного складу зразків +3% (об.) CdO та ЕП+3% (об.) (CdO–ПАН) був зумовлений попередніми результатами [7]. Надмолекулярна структура цих нанокompatитів перебуває у перехідному (перколяційному) стані від диспергованого наповнювача до формування просторового кластера з CdO і є чутливою до умов отвердження.

Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів отримували в діапазоні кутів $2\theta = 2-60^\circ$ у режимі покрокового $0,2^\circ$ сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного аноду. Колімацію вихідного проміння формували щілини $0,25 \times 0,25 \times 0,5$ мм, приймальна щілина дорівнювала 1 мм. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фонового розсіяння камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів. Кутова розбіжність між експериментальними та розрахованими рефлексами за даною конфігурацією щілин на інтервалі кутів $2\theta = 18-60^\circ$ становила $0,24^\circ$ і була розрахована за відповідною методикою [8] та узгоджена з кутовим положенням рефлексів d_{111} , d_{200} , d_{220} довідникових даних [9].

Міжплощинні відстані (d_{hkl} , Å) кристалічної ґратки CdO та нанокompatитів визначали з рівняння Вульфа-Брегга:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

де $\lambda = 1,5406$; Å — довжина хвилі характеристичного випромінювання $Cu_{K\alpha 1}$; θ — Брегівський кут відбиття рентгенівського проміння. Поздовжні розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \vartheta}, \quad (2)$$

де L — довжина кристаліту (нм); k — константа, що залежить від форми кристаліту (0,89); λ — довжина хвилі $Cu_{K\alpha 1}$; B — ширина рефлексу на половині його висоти.

В'язкопружні властивості нанокompatитів вивчалися за допомогою динамічного механічного аналізатора Q800 (TA Instruments USA). Дослідження проводилися у режимі розтягу з частотою 10 Гц у температурному інтервалі 290–500 К. Швидкість нагрівання зразка — 2 град/хв. Температура склування (T_c) визначалася за розташуванням на температурній залежності максимуму модуля втрат (E'').

Відомо, що оксид кадмію є кристалічною сполукою кубічної системи cF8 з параметрами ґратки $a = b = c = 4,696$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [9]. Густина кристалічної фази $d_c = 8,15$ г·см⁻³

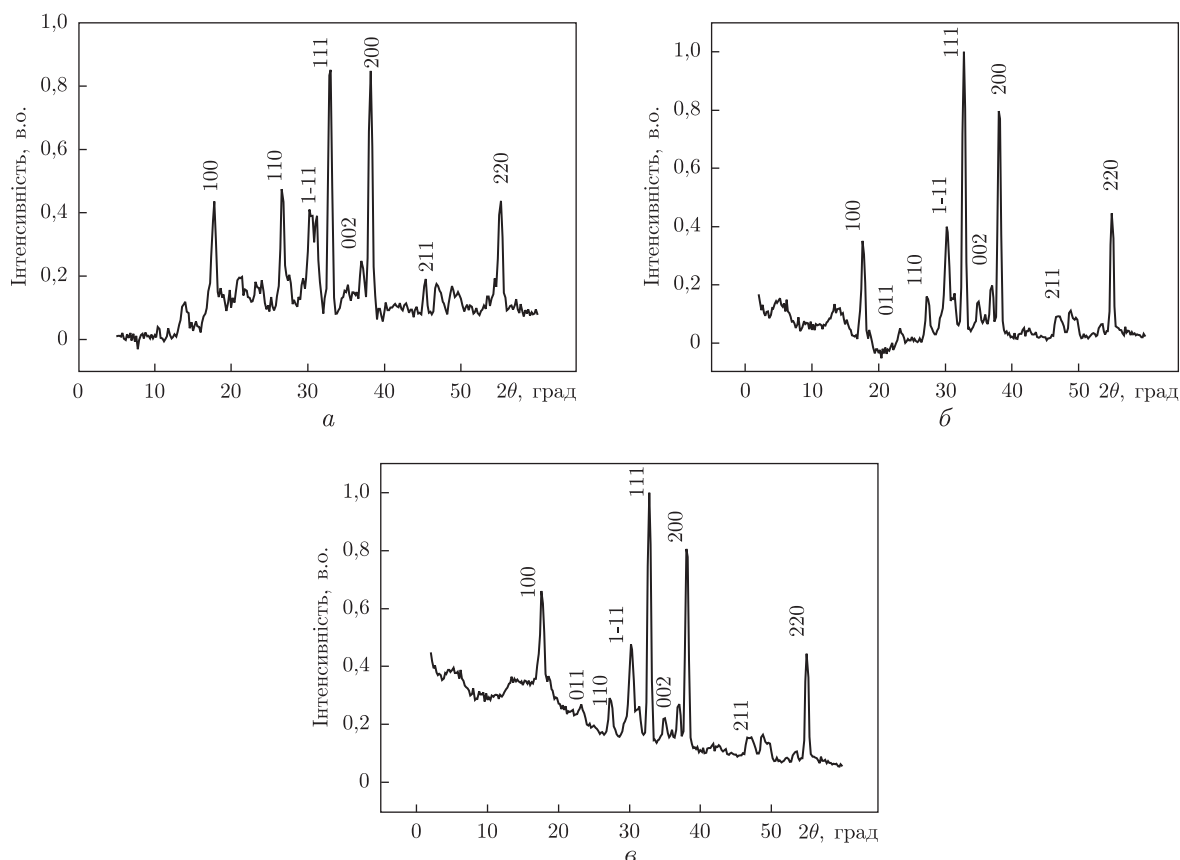


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: *a* — порошку CdO; *б* — нанокompозита ЕП — 3% CdO (н. у.); *в* — нанокompозита ЕП-3% (CdO+ ПАн)(н. у.)

і густина аморфного стану $d_a = 6,95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Відомо, що кристалічна ґратка CdO дуже чутлива до умов формування наноструктурних тонких плівок [8, 9], а саме, до температури поверхні та способу розширення солей Cd, внаслідок чого можуть змінюватися не лише параметри ґратки з $4,695 \text{ \AA}$ до $4,610 \text{ \AA}$, але й розміри кристалітів (з 16 до 30 нм) [2, 3], що підтверджуються дифрактограмами на рис. 1 оксиду кадмію (*a*), нанокompозита складу ЕП — 3% CdO (*б*) та ЕП — 3% (CdO + ПАн) (*в*), сформованих за нормальних умов. Порівняння областей розсіяння $2\theta_I = 20\text{--}26^\circ$ та $2\theta_{II} = 45\text{--}54^\circ$ показує, що в структурі кристалічної фази CdO, яка була піддана силовому тиску хімічної сітки поліепоксиду, відбулися зміни: частина рефлексів “згасла”, інші змінили інтенсивність і форму. Проте рефлекси $2\theta = 30,2; 33,0; 38,3$ та $55,24^\circ$ з найбільшою інтенсивністю залишаються незмінними, що свідчить про стійкість кристалічної системи CdO у складі нанокompозитів. Однак для певності у визначенні позиції основних рефлексів кубічної структури CdO при її перенесенні в об’єм епоксидної сітки, що формувалася за різних умов, необхідно виконати розрахунки просторових позицій рефлексів, які утворюються внаслідок відбиття рентгенівських променів певними кристалографічними площинами. Відоме [10] співвідношення між стороною куба a , індексами Міллера hkl та d — міжплощинними відстанями кубічної системи:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (3)$$

Підставляючи $a = 4,696$ і надаючи індексам hkl значень $0, 1, 2, 3, \dots$, розраховували очікувані величини $d_{100}, d_{110}, d_{111}, d_{210}, \dots, d_{300}$ міжплощинних відстаней, що визначають кубічну систему CdO. Підставляючи $1/d^2$ з рівняння (3) у вираз закону Брегга

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (4)$$

отримуємо співвідношення:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad (5)$$

яке дозволяє розрахувати $\sin^2 \theta$, визначити загальний фактор cF і теоретичні значення індексів рефлексів вихідного порошку CdO. У табл. 1 розрахункові результати (колонки 1, 2) показують, що в інтервалі кутів $2\theta = 2-60^\circ$ кількість основних рефлексів, які характеризують $cF8$ кубічну систему, має бути 8. Для порівняння теоретичних даних з використанням комп'ютерної програми Powder 1. v.0.2 [11] були проведені розрахунки d_{powder1} та d_{reverse} на основі встановлених параметрів кристалічної ґратки CdO:

$$a = b = c = 4,6958 \text{ \AA},$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ,$$

$$V = 103,545 \text{ \AA}^3.$$

Підставимо у вираз характеристичних даних CdO

$$N = \frac{V d_c}{M_{\text{CdO}}} x K_P, \quad (6)$$

де N — число молекул CdO, що утворюють ґратку; V — об'єм ґратки; d_c — її густина ($8,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$); M_{CdO} — молекулярна маса та $K_P = 0,74$ — коефіцієнт щільно упакованої кубічної системи ($N = 5$). Порівняння відповідних значень d_{hkl} свідчить про їх узгодження.

Частина рефлексів на дифрактограмах нанокompatитів була проігнорована програмою Powder 1, яка не знайшла відмінностей у кристалічних системах зразків, що були сформовані за різних умов. Було проведено індексування всіх рефлексів порошку CdO та нанокompatита ЕП — 3% CdO, сформованого за нормальних умов. Результати розрахунків наведені

Таблиця 1. Порівняння основних міжплощинних відстаней кубічної ґратки (d_{calcul}) порошку CdO, отриманих програмою Powder 1 (d_{theor}) та програмою з обернених розрахунків за встановленими параметрами ґратки

h, k, l	d_{calcul} ($a = 4,696 \text{ \AA}$)	$d_{\text{theor}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{reverse}}, \text{ \AA}$
100	4,696	4,69	4,716
110	3,32	3,317	3,296
111	2,711	2,708	2,717 2,712*
200	2,348	2,345	2,365 2,349*
210	2,10	2,10	1,94
211	1,917	1,914	1,908
220	1,660	1,658	1,667 1,661*
300	1,565	1,564	1,563

* *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — Москва: Гос. Из-во физ.-мат. лит., 1961. — 863 с.

у табл. 2. Важливим є те, що розраховані значення d_{hkl} та їх відповідні індекси (hkl) для рефлексів, які є та які відсутні у вихідному зразку CdO, індексуються у сталу кристалічну структуру оксиду кадмію у складі нанокompозита.

Такий результат є прийнятним, оскільки кристалічна структура оксидів металів, сформована під впливом тиску хімічної сітки полімеру та орієнтаційних механізмів зовнішніх полів, досліджувалася вперше. Те, що відбуваються зміни в кристалічній структурі CdO, підтверджують дані розмірів (L , нм) кристалітів CdO у порошок та у складі нанокompозита (табл. 3), які показують, що середовище хімічної сітки істотно впливає на кристалічну фазу CdO. Значення коефіцієнтів послаблення рентгенівського випромінювання ЕП (μ_{att}) показують, що фізичні поля змінюють хімічну сітку шляхом її поляризації або орієнтації і тим змінюють її фізичні властивості. Висновок про вплив полів на структуру CdO підтверджується даними лінійчатих спектрів (рис. 2), де для порівняння наведено дані порошок CdO та нанокompозитів ЕП – 3%CdO, сформованих за різних умов.

Таблиця 2. Індексуння рефлексів дифрактограм порошок CdO та нанокompозита складу ЕП – 3% CdO, сформованого за нормальних умов

2θ , град	d , Å	$\frac{1000}{d^2}$	$\frac{(1000/d^2)}{CF}$	hkl	2θ , град	d , Å	$\frac{1000}{d^2}$	$\frac{(1000/d^2)}{CF}$	hkl
17,6 (0,4)*	5,035	39,4	1	100	17,6 (0,3)	5,035	39,44	1	100
18,6 (0,1)	4,77	44	1	010	18,6	4,77	44	1	010
25 (0,05)	3,56	79	2	110	23,2** (0,1)	3,83	68,2	2	110
27,2 (0,2)	3,276	93,2	2	101	27,2 (0,15)	3,276	93,2	2	101
30,2 (0,4)	2,957	114,4	3	111	30,2 (0,4)	2,957	114,4	3	111
31,2 (0,2)	2,864	121,9	3	$\bar{1}11$	31,4** (0,2)	2,847	123,4	3	$\bar{1}11$
32,8 (1,0)	2,728	134,4	3	$1\bar{1}1$	32,8 (1,0)	2,728	134,4	3	$1\bar{1}1$
35 (0,1)	2,562	152,5	4	020	35 (0,1)	2,562	152,5	4	020
37 (0,15)	2,428	169,6	4	002	36,8 (0,2)	2,428	169,6	4	002
38 (0,9)	2,366	178,6	4	200	38 (0,8)	2,366	178,6	4	200
46,8 (0,12)	1,939	266	6	211	47,2** (0,1)	1,932	267,9	6	211
48,8 (0,1)	1,865	287,5	—	—	48,8 (0,1)	1,865	287,5	—	—
53,2 (0,05)	1,72	338	8	221	49,2** (0,1)	1,836	296,5	8	221
55 (0,4)	1,668	369,4	9	300	55 (0,45)	1,668	359,4	9	300

*Інтенсивність рефлексу у відносних одиницях.

**Рефлекси відсутні у структурі порошок CdO.

Таблиця 3. Середній розмір кристалітів CdO у порошок та у складі нанокompозитів та коефіцієнт послаблення рентгенівських променів цими сполуками

Зразок нанокompозита	Середній розмір кристаліту CdO, нм	Коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів з $E = 10$ кЕв
CdO порошок	24,9	2,38
ЕП + 3% CdO н. у.	14,2	2,07
ЕП + 3% CdO пмп	14,4	2,02
ЕП + 3% CdO пеп	14,6	1,98
ЕП + 3% (CdO – ПАн) н. у.	14,3	2,05
ЕП + 3%(CdO – ПАн) пмп	14,3	1,89
ЕП + 3%(CdO – ПАн) пеп	15,1	3,85
ЕП н. у.	—	1,72
ЕП пмп	—	2,20
ЕП пеп	—	1,83

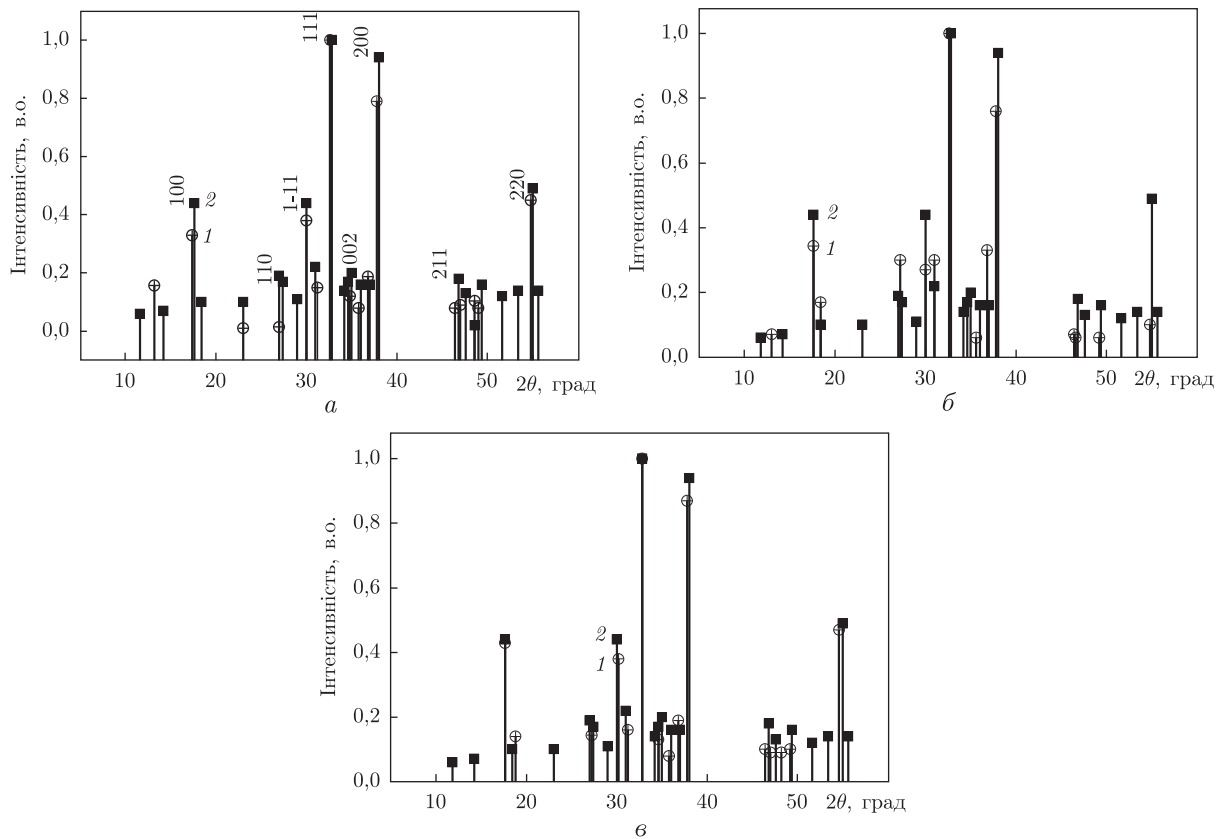


Рис. 2. Лінійчаті порівняльні спектри: *a* — порошку CdO (крива 1) та нанокompозита ЕП — 3% CdO (н.у.) (крива 2); *б* — порошку CdO (крива 1) та нанокompозиту ЕП — 3% CdO (пмп) (крива 2); *в* — порошку CdO (крива 1) та нанокompозиту ЕП — 3% CdO (пеп) (крива 2)

Цілком актуально було порівняти структурні перетворення у ЕП, ЕП — 3% CdO і ЕП — 3% (CdO+ПАН), що впливають на динамічні механічні властивості. Зведені результати температурних залежностей динамічних (E') модулів та модулів втрат (E'') зразків наведено на рис. 3. Аналіз кривих показує, що зовнішні умови отверднення практично не впливають на температуру α -переходу ненаповненого ЕП (рис. 3, *a*). Закономірно, що наповнювач, розпущуючи структуру ЕП, сприяє зниженню T_c полімеру. Це відкриває можливості для його фізичної модифікації, що підтверджується рис. 3, *б*, де T_c полімерної матриці НК змінюється відповідно до ефективності впливу певного фізичного поля. При введенні наповнювача ПАН виявляється здатність до управління температурною областю існування α -релаксації разом з умовами отверднення НК (рис. 3, *в*). У розглянутому ряду нанокompозитів змінюється модуль еластичності (E') залежно від складу та умов отверднення НК, а саме, знижується E'' нерівноважного стану ненаповненого ЕП, що разом зі зниженням T_c дає підстави припустити, що наповнювач впливає не тільки на міжмолекулярні взаємодії в НК, але й на густину зшивання сформованої сітки.

У зразках, сформованих під дією ПМП або ПЕП, присутність ПАН послаблює вплив полів на орієнтаційне впорядкування полярних молекул системи ЕП \leftrightarrow Cd⁺O⁻. Ці висновки підтверджуються обчисленням енергії активації ΔE_a , процесу розкluвання ЕП [12]:

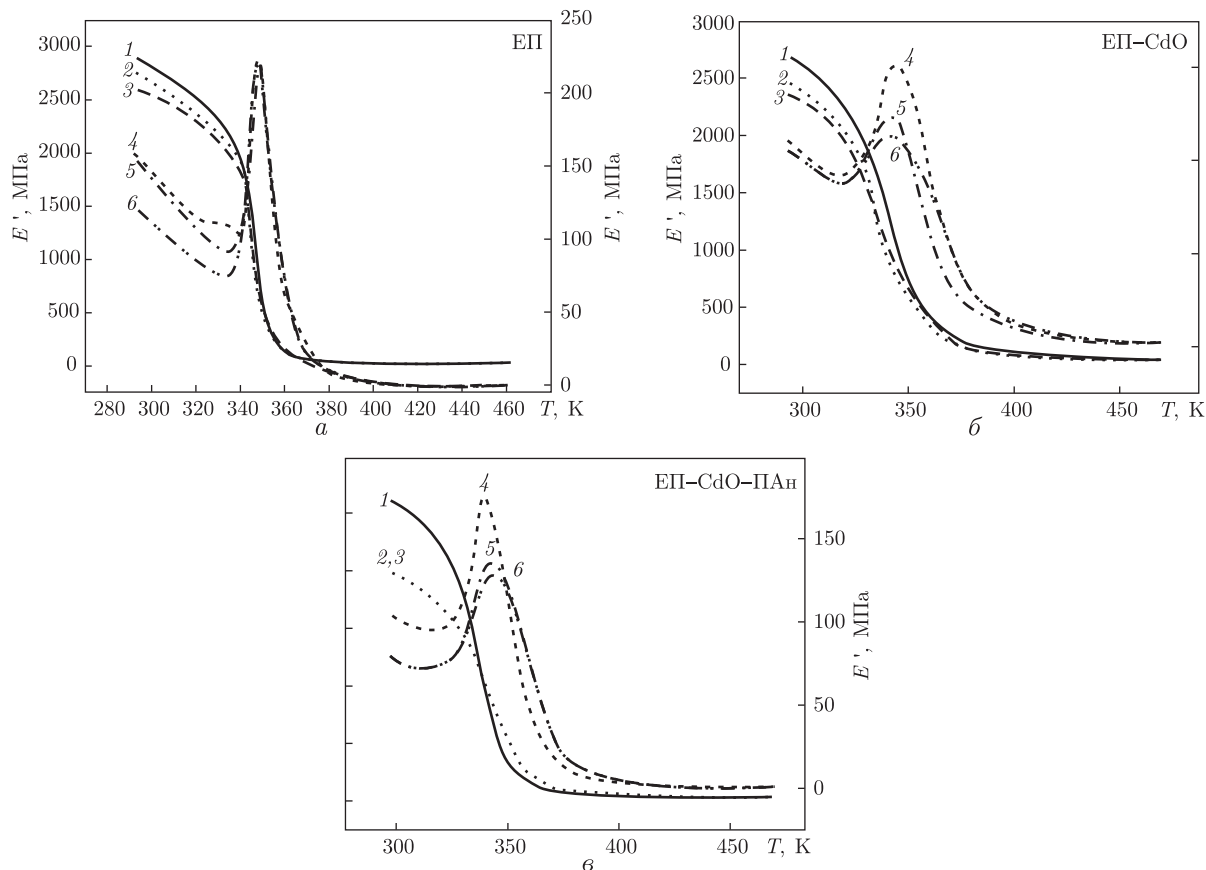


Рис. 3. Температурна залежність модуля еластичності (криві 1–3) та модуля втрат (криві 4–6), отверднених відповідно при: 1, 4 – н. у.; 2, 5 – ПМП; 3, 6 – ПЕП

$$R \ln \left(\frac{E''_1}{E''_0} \right) \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0 T_1} \right)^{-1} = -\Delta E_a, \quad (7)$$

де E''_0 та E''_1 – значення модуля втрат на його лінійній висхідній частині функції $E'' = f(T)$ при T_0 та T_1 ; R – універсальна газова константа ($8,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

У табл. 4 наведено залежності змін ΔE_a ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) від складу та умов тверднення зразків. Основний висновок з аналізу даних табл. 4 – це хороша узгодженість з роботою [13] про компатібілізуючий вплив ПАН на систему ЕП–CdO. Для всіх сполук, незалежно від умов отверднення наповнення, ЕП супроводжується депресією ΔE_a процесу розклування, що цілком закономірно через формування вільного об'єму ЕП наповнювачем. Введення у ЕП суміші CdO+ПАН призводить до зростання ΔE_a , що пов'язано із зростанням загальної в'язкості НК внаслідок зменшення їх гетерогенності.

Таблиця 4. Залежність енергії активації процесу розклування епоксидної матриці та нанокompatитів

Зразки	Умови отверднення		
	н. у.	ПМП	ПЕП
ЕП	98,3	109,8	175,2
ЕП – 3% CdO	25,2	28,7	11,8
ЕП – 3% (CdO + ПАН)	45,3	36,3	22,8

Автори вдячні члену-кореспонденту НАН України А. В. Розумі за сприяння у проведенні граничолометричних досліджень оксидів металів і поради щодо застосування отриманих результатів.

1. Vegas A., Mattesini M. Towards a generalized vision of oxides: disclosing the role of cation and anion in determining unit-cell dimensions // Acta Cryst. – 2010. – **866**. – P. 338–344.
2. Devei Ma., Zhizhem Ye., Wang L. et al. Deposition and characterisation of CsO film with absolutely c-preferred orientation // Mater. Lett. – 2003. – **58**. – P. 128–131.
3. Gibson M., Lawrence N. Effect of least variations in the lattice constant in the lattice dynamics of nanostructured CdO // J. Appl. Sci. – 2012. – **12**. – P. 1726–1729.
4. Mahalingam T., Dhanasegaran V., Thanikaikarasan S., Chandramohan. R. Effect of annealing temperature on CdO thin film // Phys. Symp. AIP Conf. Proc. – 2011. – **1447**. – P. 629–630.
5. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Юрженко М. В., Загорний М. М. Термомеханічні властивості нанокомпозитів складу ЕП – 3%CdO та ЕП – 3%(CdO + ПАН), отверднених у постійному магнітному або електричному полях // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 4. – С. 382–386.
6. Tamura S. Jpn. Patent. – 1985. – **61**. – 266435.
7. Віленський В. О., Демченко В. Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133–140.
8. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев. Наук. думка. 1982. – 296 с.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1961. – 863 с.
10. Alexander L. E. X-Ray diffraction methods in polymer science. – New York: Wiley, 1969. – 573 p.
11. Dragoe N. www.hongo.ecc.u-tokyo.ac.jp.
12. Bower I. D. An introduction to polymer physics. – Cambridge: Cambridge Univ. Press. – 2002. – 465 p.
13. Віленський В. О., Гончаренко Л. А., Демченко В. Л., Бардадим Ю. В. Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповнених епоксиолімерів // Полімер. журн. – 2012. – **43**, № 2. – С. 168–178.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 02.07.2013

Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткалич,
М. М. Загорний

Корреляция кристаллической структуры и динамических механических свойств нанокомпозитов ЕП – 3%CdO та ЕП – 3%(CdO + ПАН)

Проведен первый этап рентгеноструктурного анализа нанокомпозитов ЕП – 3%CdO та ЕП – 3%(CdO + ПАН). Установлено, что CdO не изменяет свою кристаллическую кубическую систему. Показано, что формирование химической сетки терморектопласта приводит к уменьшению продольных размеров кристаллитов CdO от 24,9 до 14,2 нм. Динамические механические исследования нанокомпозитов показали, что их формирование под влиянием ПМП или ПЕП приводит к депрессии модуля эластичности в сравнении с образцами, сформированными в обычных условиях. Оценка энергии активации процесса стеклования ЭП в зависимости от условий отверждения показала, что с использованием физических полей эту характеристику нанокомпозитов можно направленно изменять.

Y. V. Bardadym, V. O. Vilensky, Y. P. Gomza,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Y. Y. Kercha, M. G. Tkalich,**
M. M. Zagorny

Correlation of crystalline structure and dynamic mechanical characteristics of nanocomposites: epoxy polymer–CdO–polyaniline

The first stage of the X-ray diffraction analysis of nanocomposites EP – 3%CdO and EP – 3%(CdO + PAn) is carried out. It is established that CdO does not change its crystal cubic system. Forming the chemical network of Thermoses causes decreasing the longitudinal size of crystals CdO from 24.9 down to 14.2 nm. The dynamic mechanical study of nanocomposites has shown that their forming under the action of CMF or CEF leads to a depression of the elasticity modulus in comparison with specimens, which were formed under ordinary conditions. Evaluating the dependence of the energy of activation at the glass transition of EP on the cured conditions shows that the action of physical fields allows one to directedly change this characteristic of the polymer matrix.