

Рисунок 3. Распределение сфер мезопористого кремнезема по размерам, измеренное методом ДСР.

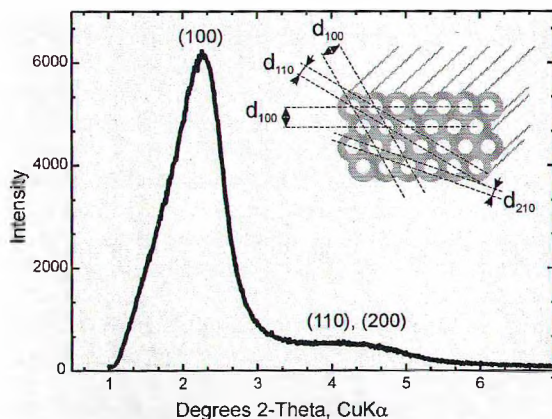


Рисунок 4. МУРР (CuK α -излучение) синтезированных мезопористых сфер кремнезема. На вставке - схема кристаллографических плоскостей системы плотноупакованных трубок.

Истинная (пикнометрическая) плотность синтезированных мезопористых сфер кремнезема, измеренная с помощью гелиевого ультрапикнометра, составила 2,02 г/см³. Значение кажущейся плотности частиц, рассчитанное из уравнения Стокса, составило 0,8 г/см³, скорость седиментации определялась экспериментально. Следовательно, объем пор синтезированных частиц равен 60%. Обнаружено, что объем пор зависит от соотношения концентраций ТЭОС:ЦТАБ в реакционной смеси. Нами были получены монодисперсные мезопористые сферы кремнезема, имеющие объем пор от 30 до 70%.

На рисунке 4 представлены результаты исследования синтезированных мезопористых сфер кремнезема методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Дифракционная кривая имеет пики брэгговского отражения от плоскостей (100), (110) и (200). Присутствие этих пиков свидетельствует о гексагональной упаковке пор внутри сфер, подобно упаковке пор в MCM-41 [9]. Расстояние между центрами двух соседних пор (диаметр трубки), рассчитанное из уравнения $a = 2d_{100} / \sqrt{3}$ [9], составило 4,27 нм (где $d_{100} = 3,7$ нм, определенное из уравнения Вульфа-Брэгга).

Таким образом, разработана методика синтеза монодисперсных мезопористых сфер кремнезема диаметром 300-1500 нм, имеющих упорядоченную систему мезопор объемом 30-70%. Дисперсия сфер по размерам составила не более 10%. Метод позволяет получить высокий конечный выход продукта (10 г из 1 л реакционной смеси). Процесс синтеза проходит в короткие сроки (не более 4 часов) и является экологически безопасным (без использования токсичных реактивов).

Список литературы

1. С.Т. Kresge, М.Е. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S Beck, *Nature* **359** 710 (1992).
2. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** 548 (1998).
3. D.P. Das, K.M. Parida, B.K. Mishra, *Mat. Lett.* **61** 3942 (2007).
4. E. Yablonovitch, *Phys.Rev.Lett.* **58** 2059 (1987).
5. R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, *Phys. Rev. E* **71** 016615 (2005).
6. B. Yuliarto, H. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Y. Katsumura, M. Ichihara, *Anal. Chem.* **76** 6719 (2004).
7. A. Palaniappan, X. Su, F.E.H. Tay, *J Electroceram.* **16** 503 (2006).
8. Yu. Yamada, K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.* **93** 190 (2006).
9. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10834 (1992).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ Сe-Ti-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ

Трусова Е.Е.¹, Гурия В.С.², Бобкова Н.М.¹, Кичанов С.Е.³, Козленко Д.П.³, Савенко Б.Н.³, Гарамус В.⁴

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

⁴GKSS, Geesthacht, Германия

Дифракционные методы структурного анализа с использованием как лабораторных источников рентгеновского излучения, так и синхротронного излучения не позволяют выявить элементы структурного упорядочения во многих стеклообразных материалах, вследствие того, что их основу составляет аморфная матрица, а структурные элементы, оказывающее основное влияние на оптические свойства, распределены в малой концентрации в виде нанообъектов и кластеров. Физические принципы, лежащие в основе малоуглового рассеяния нейтронного излучения, не имеют ограничений по размерам структурных элементов, которые дают

вклад в картину рассеяния (начиная с размеров порядка длины волны соответствующего излучения). Однако на картину рассеяния оказывают влияние множество факторов, и интерпретация получаемых результатов сложнее, чем в традиционных дифракционных исследованиях [1].

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) проанализированы структурные особенности Ce-Ti-содержащих стекол в интервале размеров элементов более 2 нм (интервал величин переданных импульсов $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$). Такие исследования впервые были применены для рассматриваемых материалов, и результаты представляют новую информацию не только для Ce-Ti-содержащих стекол, но и полезны для анализа структуры других аморфных силикатных стекол, например, допированных соединениями переходных и редкоземельных элементов. Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [2] в серии таких стекол с разным содержанием $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ были получены данные о формировании наноструктурных комплексов (кластеров) с размерами 5–20 Å, что дополняет интервал исследуемых размеров структурных элементов.

Исследования проводились на серии стекол с разным соотношением $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Оксиды церия и титана вводились в матрицу стекла в разном количестве сверх 100 % для сохранения постоянства основных компонентов стекла. Ce-Ti-содержащие стекла обладают высокими оптическими и физико-техническими свойствами и рекомендованы для изготовления изделий светотехнического назначения вследствие избирательного оптического поглощения и высокой термостабильности[3].

Кривые рассеяния МУРН для серии стекол с разным соотношением $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и для матрицы стекла представлены на рис. 1, отдельно для двух положений детектора нейтронов DN4 и DN3, обеспечивающих различные интервалы величин переданных импульсов (углов рассеяния, соответственно, q , Å^{-1}): $0,005 < q < 0,019$ и $0,01 < q < 0,04$. Кривые в координатах $I(q)$ выглядят как ниспадающие нелинейные зависимости с увеличением угла рассеяния q без выраженных экстремальных элементов и почти совпадают (за исключением зависимости для матрицы стекла, которая проходит несколько выше остальных). Некоторый разброс в области самых низших q (для обоих источников) нельзя рассматривать как появление максимума и требует уточнение дополнительными измерениями с другими источниками. Для источника DN3 в области q $0,025\text{--}0,04 \text{ \AA}^{-1}$ также имеется немонотонность, которая по величине разброса интенсивности приблизительно одинакова как для стекол содержащих CeO_2 и TiO_2 , так и для матрицы стекла. Поэтому относить подобную особенность кривой рассеяния к проявлению структуры стекла, связанной с присутствием церия и титана, затруднительно. Аппроксимация полученных экспериментальных данных степенными зависимостями общего вида $I(q) = q^{-n}$, $n > 1$, позволяет более дифференцировано проанализировать особенности кривых рассеяния. Построение зависимости интенсивности от угла рассеяния в двойных логарифмических координатах $\lg(I) = -n \lg(q)$ дает возможность графически определить значения n . Полученные величины сведены в таблице 1.

Таблица 1 – Величины показателя степенной зависимости в исследуемых стеклах при разном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

Молярное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	DN4 $0,005 < q < 0,019 \text{ \AA}^{-1}$	DN3 $0,01 < q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$
0,0/0,0	3,49	2,54
2,0/0,0	3,81	1,84
2,0/1,0	3,29	1,50
2,0/3,0	3,09	1,51
2,0/5,0	2,99	1,86
2,0/6,5	3,99	1,92

Эти данные показывают, что в разных областях изменений угла рассеяния, соответствующих разным областям размеров структурных элементов (в случае источника DN4 это область размеров порядка 50–200 Å, а источника DN3 – 25–100 Å) закономерности изменения показателя n существенно различны. Даже с учетом возможной погрешности определения этой величины графическим методом и погрешности измерения интенсивности можно полагать, что такая структурная характеристика в области больших размеров стекол, содержащих оксиды церия и титана и матрицы стекла, заметно отличаются по структурной организации.

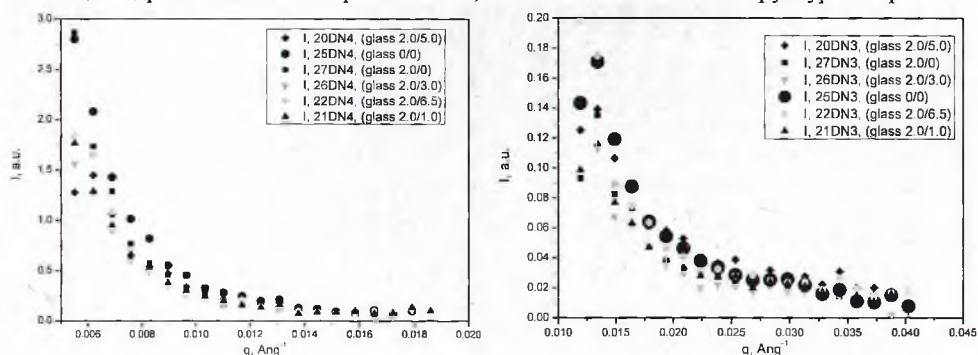


Рисунок 1 – Кривые МУРН для серии стекол при различном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (таблица 1) и для стеклянной матрицы (образец 0/0).

Полученные данные можно интерпретировать следующим образом: в области размеров 25–100 Å присутствие оксида церия и титана создает заметную «рыхлость» структуры, что может быть связано с взаимной локализацией наночастиц (меньших размеров, как отмечалось из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [2]). При более высоком содержании оксида титана (соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2=2/5$ и $2/6,5$) вероятно ожидать частицы большего размера и с более плотным взаимным расположением. В интервале размеров 50–200 Å зависимость показателя n от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ не так однозначна, и для максимального содержания TiO_2 величина даже выше, чем в матрице стекла. То есть, при высоком содержании допирующих компонентов могут происходить нелокальные структурные изменения, и система частицы–матрица приобретает свойства новой структурной организации.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта БРФФИ-ОИЯИ № X10Д-007.

Список литературы

1. Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
2. Е.Е. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin, V.V. Golubkov // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Nanomeeting – 2009, Minsk, Ed. V.E. Borisenko et al. Word Scientific, 2009. P. 345–348.
3. Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Г.К. Глушенок. Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т.76, № 2. С. 211–217.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕКСА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНАМИ

Усков А.В., Золотухин И.В., Голев И.М., Нефедов А.В.

Воронежский Государственный Технический Университет, г.Воронеж, Московский пр-т, 14
 Научный руководитель: Золотухин И.В.

Экспериментальное получение графенов, их высокая прочность позволили использовать эти частицы в качестве наполнителей для плёнок различных полимеров. Однако поведение подобных структур, например, на основе бутадиен-стирольного латекса оставалось невыяснено. В данной работе исследовались механические свойства композиции латекс-графены.

Использовался латекс марки ККС - 65ГП, с долей сухого остатка примерно 48 %. Образцы композитов получали следующим образом: к взвешиваемому необходимому количеству графеновых частиц, добавляли латекс ККС - 65ГП, перемешивали смесь, и потом подвергали ультразвуковой обработке в диспергаторе ИЛ10 - 063 в течение 60 секунд, после чего раствор наносили на полированное стекло. Мощность диспергатора составляла 700 Вт, частота колебаний – 22 кГц. После высыхания воды, содержащейся в латексе, формировались плёнки толщиной 101 – 132 мкм, из которых вырезались образцы для исследования.

Испытания механических свойств проводились на установке, обеспечивающей измерение силы при растяжении образца в диапазоне от 40 до $5 \cdot 10^3$ Н с погрешностью не более ± 2 Н. Ход активного захвата установки составлял не менее 200 мм, точность измерения удлинения образца была не более 0,1 мм. Скорость движения активного захвата составляла 5 мм/с.

На рис.1 представлены результаты испытаний зависимостей напряжения σ от относительного удлинения ϵ для образцов латекса с нулевым содержанием графенов, 0,1 вес. % графенов и 5 вес. %. Из кривых зависимостей $\sigma(\epsilon)$ на участках, где выполняется закон Гука следует, что модуль упругости для чистого латекса $E = 2 \cdot 10^6$ Н/м² в два раза выше $E = 1 \cdot 10^6$ Н/м² модуля упругости латекса, наполненного графеновыми наноструктурами углерода в количестве 0,1 вес. %.

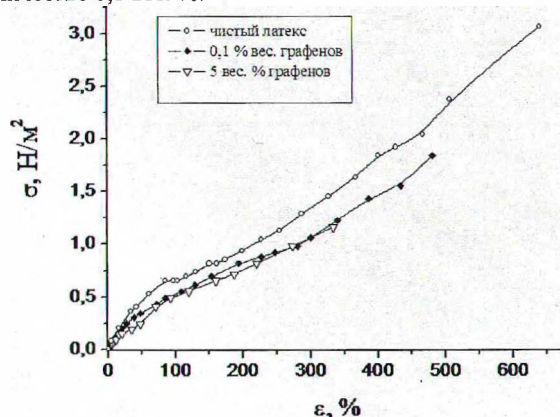


Рис. 1 Зависимости $\sigma(\epsilon)$ для плёнок с различным содержанием графенов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность графеновых частиц представлена в виде атомно-гладкой гексагональной сетки графита, с обеих сторон на поверхности отсутствуют активированные центры для взаимодействия с молекулами латекса, поэтому чечевицеобразные графеновые наночастицы как бы «плавают» в массе молекул латекса. В этом случае модуль упругости латекса уменьшает вдвое при содержании 5 вес. % наночастиц графенов. Такая смесь может служить композиционной