

Особенности распределения по размерам нанокластеров ZnO в полимерной матрице

© О.Э. Бабкин¹, Л.А. Бабкина¹, Т.Н. Василевская², С.Г. Ястребов^{2,3,¶}, В.Д. Андреева³,
С.В. Козырев³, А.С. Дринберг⁴, М.В. Изотова¹, О.С. Айкашева¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Yastrebov@mail.ioffe.ru

Проведено исследование результатов рентгено-фазового анализа полимерной пленки на основе фотоотверждаемой композиции эпоксиакрилового олигомера, содержащего нанокристаллы ZnO. На основе анализа наиболее интенсивной линии рентгеновской дифракции восстановлена функция распределения наночастиц ZnO по размерам и рассчитан медианный размер этих частиц, который оказался равен $\sim 40\text{--}50\text{ nm}$.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ (проект № 3.1463.2017/4.6 и проект № 16.7002.2017/8.9).

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46774.160

1. Введение

Пленки фотоотверждаемых полимерных композиций находят широкое применение в качестве защитных покрытий, благодаря целому ряду свойств, таких как хорошая адгезия, низкая влагопроницаемость и оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне. С другой стороны, благодаря оптической прозрачности этих композиций, они не способны защитить объекты, на которые наносятся, от повреждающего воздействия излучения ультрафиолетового (УФ) спектрального диапазона. Для обеспечения поглощения в УФ-диапазоне в процессе приготовления композиции в нее добавляют дисперсии наноразмерных кристаллов („абсорберы“ УФ-излучения). Известно, что с целью защиты от УФ-излучения важно, чтобы абсорберы поглощали электромагнитное излучение с длиной волны менее 400 nm , оставаясь прозрачными в видимом диапазоне длин волн $400\text{--}770\text{ nm}$ [1].

Задача конструирования оптических свойств фильтра решалась нами ранее [2] с помощью введения в фотоотверждаемую полимерную композицию нанокристаллов диоксида титана UV-TITAN L530 с диаметром частиц $\sim 30\text{ nm}$, удельной поверхностью $60\text{ m}^2/\text{g}$ и узким распределением по размерам. В работе [3] в качестве легирующей добавки нами использовалась дисперсия нанокристаллов оксида цинка в метоксипропилацетате, NANOBYK-3841. Согласно данным [3] дисперсия содержит 40% наночастиц с размерами медианного среднего $D_{50} = 40\text{ nm}$. Как оказалось, решение задачи приближения свойств фильтра к идеальным с точки зрения отсежки УФ-части, достигается при концентрации ZnO равной 1.6 wt.%.

Для успешного решения поставленной задачи важную роль также играет размер нанокластеров и его функция распределения, поскольку с ростом размера возрастает сечение рассеяния нанокластеров. Рассеяние может ухудшить различимость деталей защищаемого объекта. Следует заметить в этой связи, что в качестве добавок к фотоотверждаемым композициям, обычно используют коммерческие абсорберы различных фирм, которые, однако, указывают только медианное значение распределения. Поэтому важно исследовать распределение нанокластеров по размерам. Так, в работе [3] нами методами малоуглового рентгеновского рассеяния (РМУР) выполнено экспериментальное исследование функции распределения нанокластеров ZnO по размерам и рассчитана функция распределения нанокластеров ZnO по размерам. Получено отличное соответствие между значением медианного среднего размера, приведенного в паспортных данных, и расчетом, проведенным с использованием экспериментальной зависимости интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния, от волнового числа. Это свидетельствует о применимости модели, предложенной в работе [3] к системам наночастиц. Однако метод РМУР, в отличие от рутинного метода рентгеновской дифракции, не является столь широко распространенным. Поэтому в данной работе выполнено сравнение данных РМУР и стандартного метода рентгеновской дифракции, примененного к одним и тем же объектам — полимерным композициям, содержащим нанокластеры ZnO. С целью расчета функции распределения из контура линии рентгеновской дифракции применялся подход, согласно которому информация о форме контура дифракционной линии анализируется с помощью метода, предложенного

в работе [4]. С этой целью контур выделяется из эксперимента после вычитания базовой линии и далее происходит анализ его соответствия контуру Фогта. Гауссова часть контура приписывается уширению линии за счет влияния деформации решетки нанокристаллов, а лоренцева часть соответствует размерному уширению. Далее, согласно данным работы [5], лоренцево уширение обусловлено влиянием наночастиц, диаметры которых распределены по логарифмически нормальному закону. Параметры лоренцевой кривой позволяют восстановить ход зависимости этого распределения.

Работа состоит из экспериментальной части, в которой приведены условия получения фотоотверждаемой композиции и ее слоев, описаны методы их исследования. В разделе результаты и их обсуждение приведены экспериментальные данные рентгеновской дифракции полученных образцов, представлены модели и алгоритмы расчета контура линии рентгеновской дифракции, с помощью метода наименьших квадратов выполнена подгонка параметров к экспериментальным данным, а также представлено сравнение полученного распределения, с распределением работы [3], оцененным методом РМУР.

2. Объекты исследования и эксперимент

В работе исследовали композицию на основе эпоксиакрилового олигомера (молекулярная масса 550, функциональность 2) 57.0 wt%, изоборнилакрилата 32 wt%, метакриловой кислоты 1 wt%, 1-гидрокси-циклогексилфенил-кетон 2.0 wt% и 2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфин оксид 8.0 wt%.

Композицию готовили в скоростном диссольтере в течение 10 min. Затем в полученную композицию вводили 2 wt% и 4 wt% дисперсии нанокристаллов оксида цинка NANOBYK-3841 (40 мас.% оксида цинка в метоксипропилацетате) [6] и снова диспергировали в диссольтере в течении 20 min. Композиции наносили аппликатором на фторопластовые пластины, отверждали на установке ОРК-21М с ртутной лампой ДРТ-400 в течение 40 s секунд и затем пленки снимали с подложки. Интенсивность УФ-излучения (H) регистрировали с помощью УФ-фотометра UV-Power Puck II ($H_A = 135$, $H_B = 150$, $H_C = 24$, $H_V = 90$ mW/cm²). Толщину пленок измеряли микрометром. Толщина пленки, содержащей 0 wt%, 0.8 wt% и 1.6 wt% нанокристаллов оксида цинка составляли соответственно 1.5, 1.5 и 1.4 mm.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8-Advance ($\lambda = 1.541$ Å, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с позиционно-чувствительным счетчиком в интервале углов 2θ : 10–100°. Интенсивность рассеяния регистрировалась с шагом 0.019°.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские диффрактограммы исходной полимерной пленки эпоксиакрилового олигомера (кривая 1) и композиции с нанокристаллами ZnO (кривая 2).

На рентгеноамомном фоне наблюдаются отчетливые рефлексы, обусловленные нанокристаллами ZnO идентифицированные гексагональной модификацией $P6_3mc$ (186) ZnO с параметрами $a = b = 3.2498$ Å, $c = 5.2066$ Å. Для ширины рефлексов рентгенограммы, измеренных непосредственно на половине их высоты, применение формулы Дебая–Шеррера дает средний размер нанокристаллов определен в $L \approx 24–21$ nm (24.4–21.3 nm).

Для оценки функции распределения по размерам использовался метод, изложенный в работе [5], согласно которому логарифмически нормальное распределение сферических нанокластеров по размерам приводит к лоренцеву уширению линий рентгеновской дифракции. Существует соответствие между параметрами лоренцева контура и логарифмически нормальной зависимости.

Далее отметим, что согласно феноменологической модели контур рентгеновского дифракционного рефлекса описывается тройной сверткой от аппаратной функции, функцией Лоренца (Коши), связанной с размерным уширением дифракционной линии и функцией нормального распределения (Гауссианом), связанным с искажениями решетки, например упругими напряжениями [4]. Если считать, что инструментальная функция не вносит вклад в уширение, то мы будем иметь свертку от лоренциана ($L(2\theta)$) и гауссиана ($G(2\theta)$)

$$I(2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)L(t - 2\theta)dt. \quad (1)$$

Здесь $I(2\theta)$ — зависимость интенсивности рентгеновской дифракции от двойного угла дифракции 2θ . Лоренцева функция, определяемая размерным уширением дифракционного контура по механизму Дебая–Шеррера, дается выражением

$$L(2\theta) = \frac{2A}{\pi} \frac{w_L}{4(2\theta - 2\theta_B)^2 + w_L^2}, \quad (2)$$

где w_L — ширина лоренцева контура, измеренная на половине высоты, θ — угол дифракции, θ_B — угол Брегга.

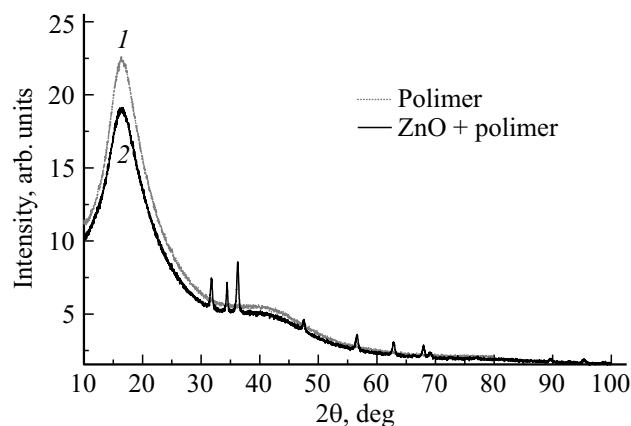


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы исходной полимерной пленки эпоксиакрилового олигомера (кривая 1) и композиции с нанокристаллами ZnO (кривая 2).

В случае, когда линия модифицирована искажением кристаллической решетки, ее форма описывается функцией Фогта. Т.е. в выражение (1), помимо лоренциана, добавляется гауссиан [4]

$$G(2\theta) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{e^{\frac{4 \ln 2}{w_G^2}}}{w_G}, \quad (3)$$

где w_G — ширина гауссова контура, измеренная на половине его высоты.

С другой стороны, точная теория рентгеновской дифракции одиночной частицы диаметра D дает выражение для интенсивности дифракции единичного кристаллита сферической формы [5]

$$I_s(k, D) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - \frac{2}{s} \sin s + \frac{4}{s^2} \sin^2 \left(\frac{s}{2} \right) \right). \quad (4)$$

Здесь $s = 2\pi kD$, k — модуль вектора дифракции

$$k = \frac{2(\sin \theta - \sin \theta_B)}{\lambda}. \quad (5)$$

Интенсивность рассеяния ансамблем частиц с диаметрами, распределенными по логарифмически нормальному закону, описывается выражением [5]

$$I_{s \ln} = \int_0^\infty I_s(k, D) f_{\ln}(D, m, \omega) dD. \quad (6)$$

Здесь

$$f_{\ln}(D, m, \omega) = \frac{1}{D\omega(2\pi)^{1/2}} \exp \left(-\frac{\left[\ln \left(\frac{D}{m} \right) \right]^2}{2\omega^2} \right) \quad (7)$$

— есть выражение, представляющее логарифмически нормальное распределение, где m, ω — параметры распределения (медианное значение m и стандартное отклонение ω).

В работе [5] выявлена связь между параметрами m и ω логарифмически нормального распределения с параметром γ лоренцева распределения вида

$$f_L(k, \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma} \frac{A_L}{\left(1 + \left(\frac{k}{\gamma} \right)^2 \right)}, \quad (8)$$

$$m = \frac{\left(\frac{3}{4} \right)^6}{\pi\gamma}, \quad \omega = \left(\ln \left(\frac{16}{9} \right) \right)^{1/2}. \quad (9)$$

При этом для взвешенного по объему среднего размера $\langle D_v \rangle$ справедливо соотношение

$$\langle D_v \rangle = m \exp(3.5w^2). \quad (9a)$$

Для нормированной на $j+1$ момент подынтегральной функции j -го момента распределения (7), которое обозначим D_j , справедливо соотношение

$$D_j(D, m, \omega) \sim D^j f_{\ln}(D, m, \omega). \quad (10)$$

Здесь D — диаметр частицы.

В случае $j=3$ имеем распределение объемно-взвешенных частиц по диаметрам $D_3(D, m, \omega)$. Далее будет показано, что медианное среднее распределения (10) при $j=3$ для частиц ZnO совпадает с диаметром Дебая–Шеррера.

Проанализируем типичную дифрактограмму полимерной композиции, в которую внедрены наночастицы ZnO. Она представлена на рис. 2, кривой 1. Кривая 3, изображенная на рис. 2, получена после вычитания из кривой 1 линейного тренда (2). Для дальнейшего анализа выбирался наиболее интенсивный пик (101).

На рис. 3 представлен этот наиболее интенсивный пик рентгеновской дифракции после вычитания из кривой 3 линейного тренда (4) (см. рис. 2).

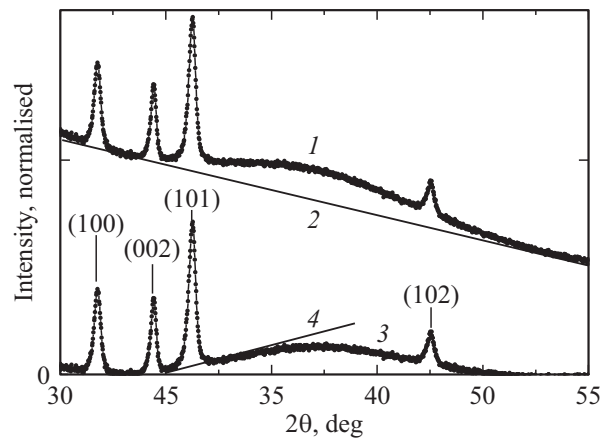


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от угла рассеяния. 1 — кривая без учета базовой линии; 2 — (линейный тренд), 3 — кривая после вычитания из кривой 1 линейного тренда 2. Линейный тренд 4 позволяет выделить наиболее интенсивную линию (101) (представлена на рис. 3).

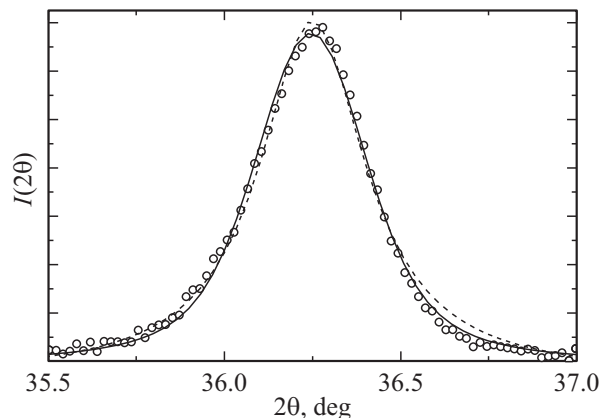


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы для наиболее интенсивной линии в зависимости от угла дифракции: кружки — профиль линии дифракции (101); штрих-пунктир — аппроксимация лоренцевым контуром (2); сплошная линия — аппроксимация контуром Фогта (1). Лучший результат получен при следующих параметрах контура Фогта: $x_c = 36.25 \pm 0.002^\circ$, $A = 6904 \pm 182$ norm. units, $w_G = 0.261 \pm 0.02^\circ$, $w_L = 0.200 \pm 0.02^\circ$.

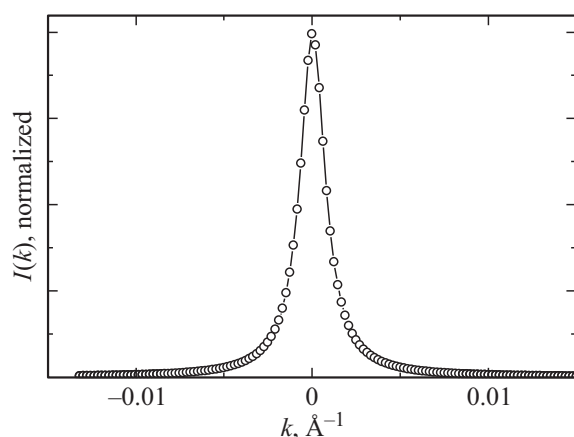


Рис. 4. Лоренцева составляющая контура Фогта в зависимости от волнового числа. Расчет выполнен при следующем наборе параметров: $A = 0.011 \pm 2 \cdot 10^{-5}$ norm. units, $\gamma = 8.6 \cdot 10^{-4} \pm 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-1}$.

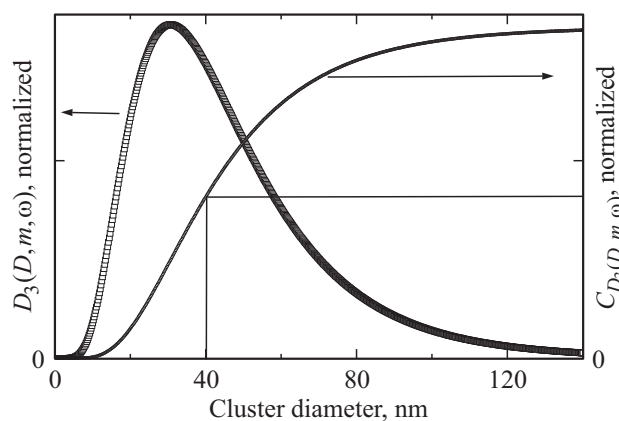


Рис. 5. Функция распределения диаметров средневзвешенных по объему нанокластеров ZnO и соответствующая ей кумулятивная функция. Отрезками прямых линий выделено медианное среднее значение.

Здесь же представлена аппроксимация полученных после вычитания тренда экспериментальных данных контурами Фогта (выражение (1), сплошная линия) и Лоренца (выражение (2), штрих-пунктирная линия) соответственно. Соответствующие параметры приведены в подписи к рисунку. Из рисунка видно, что контур Фогта (1) лучше аппроксимирует экспериментальные данные, чем лоренцев контур (2).

Из литературных источников известно, что лоренцева составляющая имеет своей природой размерный эффект, в то время как гауссова — проявляется вследствие искажений решетки [4]. Как уже отмечалось выше, согласно данным работы [5], лоренцева составляющая проявляется вследствие логарифмически нормального распределения нанокластеров по размерам. Воспользуемся данными работы [5] для определения параметров логарифмически нормального распределения. С этой целью перестроим лоренцеву составляющую контура рис. 3 как функцию волнового вектора (выражение (8)).

Результат показан на рис. 4, а подгоночные параметры выражения (8) приведены в подписи к нему. Как отмечалось выше, параметр контура γ , связан с параметром m логарифмически нормального распределения выражением (9). Оценка переменной m , выполненная с помощью параметра γ (см. подпись к рис. 4) и выражения (9) дает значение m порядка 7 nm. Далее мы получили, что оценка диаметра с помощью значения параметра w_L лоренциана (2), приведенного на подписи к рис. 3, и формулы Дебая–Шеррера, практически совпадает с оценкой, выполненная с помощью выражения (9a) для случая $m = 7 \text{ nm}$. Обе оценки дают величину $\sim 50 \text{ nm}$. Можно показать, что для медианного среднего распределения $D_3(D, m, \omega)$, рассчитанного по формуле (10) при подстановке в нее $j = 3$, $m = 7 \text{ nm}$ и $\omega = 0.758528$, справедлива оценка $\sim 40 \text{ nm}$. Это обстоятельство иллюстрирует рис. 5, где квадратами приведено рассчитанное распределение, а сплошной линией показана соответствующая ему кумулятивная функция. Полученное из рисунка значение медианного среднего практически совпадает с оценкой, полученной нами ранее для медианного среднего подобных образцов, исследованных нами ранее методами РМУР. Эта оценка приведена в работе [3] и равна $\sim 40 \text{ nm}$.

4. Заключение

В работе показано, что в случае исследованного композита наиболее интенсивный пик рентгеновской дифракции ZnO (101) описывается функцией Фогта. Гауссова составляющая контура свидетельствует о некой структурной разупорядоченности материала. Оценка диаметра наночастиц Дебая–Шеррера свидетельствует о том, что нанокластеры ZnO в полимерной матрице имеют размер порядка 50 nm, в то время как сами диаметры распределены по логарифмически-нормальному закону. Оценка медианного среднего диаметра для частиц, взвешенных по объему, дает значение близкое к полученному нами ранее методами РМУР в работе [3].

Список литературы

- [1] В.Н. Серова. Полимерные оптические материалы. Научные основы и технологии. Профессия, СПб. (2011). 384 с.
- [2] О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, М.А. Максимова, Е.К. Цветкова, С.Г. Ястребов. Лакокрасочные материалы и их применение. (2013). С. 28.
- [3] О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Т.Н. Василевская, М.В. Изотова, П.А. Онущенко, С.В. Козырев, С.Г. Ястребов. ЖПХ **90**, 11, 1540 (2017); [O.E. Babkin, L.A. Babkina, T.N. Vasilevskaya, M.V. Izotova, P.A. Onushchenko, S.V. Kozыrev, S.G. Yastrebov. Russ. J. Appl. Chem. **90**, 11, 1845 (2017)].
- [4] А.С. Коган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель. Завод. лаб. **10**, 903 (1980).
- [5] T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino, H. Toraya. J. Appl. Cryst. **36**, 1107 (2003).
- [6] <https://www.palmerholland.com/Assets/User/Documents/Product/41969/4271/MITM02717.pdf>

Редактор Д.В. Жуманов