

Исследование мезоструктуры биоактивных покрытий для каменных материалов на основе эпоксидно-силоксановых золь-гелей, модифицированных наноалмазами, методом малоуглового рассеяния нейтронов

© Т.В. Хамова¹, О.А. Шилова¹, Г.П. Копица², L. Almásy³, L. Rosta³

¹ Институт химии силикатов РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

³ Wigner Research Centre for Physics, Institute for Solid State Physics and Optics,
Budapest, Hungary

E-mail: kopitsa@lns.pnpi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследовано структурообразование синтезированных золь-гель-методом эпоксидно-силоксановых композиций с разным соотношением основных прекурсоров ($R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 16/38, 27/27, 38/16 \text{ mass\%}$), а также с разной концентрацией наноалмаза детонационного синтеза ($c_{\text{DNA}} = 0.05, 0.1, 0.2 \text{ mass\%}$).

На основе данных МУРН выявлено, что синтезированные эпоксидно-силоксановые ксерогели представляют собой системы с двухуровневой фрактальной структурой, в образовании которой доминирующая роль принадлежит силоксановой составляющей. Обнаружено, что как фрактальная размерность D_{m2} , так и радиус гирации R_{g2} кластеров в эпоксидно-силоксановых композициях снижаются с ростом содержания силоксановой составляющей. Установлено, что введение в эпоксидно-силоксановую композицию с равным соотношением основных прекурсоров $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27 \text{ mass\%}$ малых добавок детонационного наноалмаза (менее 1 mass\%) приводит к переходу от двухуровневой к трехуровневой структурной организации и влияет на фрактальную размерность D_m и радиус гирации R_g формируемых кластеров.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов“, программы „СТАРТ-11“ (проект № 11-2-Н5.1-0177) и гранта РФФИ (проект № 11-08-00287-а) и гранта National Development Agency (NDA) Венгрии (проект KMR12-1-2012-0226).

1. Введение

Создание новых материалов для защиты каменных поверхностей от воздействия грибов, лишайников, морских водорослей и бактерий является одной из важных научных и практических задач в современном мире [1,2]. Гибридные органо-неорганические материалы, формируемые золь-гель-методом, в связи с этим вызывают особый интерес, поскольку позволяют получать нанокомпозиты с необходимыми ценными свойствами [3–5]. Протекание реакций гидролиза и поликонденсации алкоксисоединений, лежащих в основе золь-гель-процесса, позволяет включать в формируемую силоксановую сетку целый ряд органических и неорганических добавок, присутствие которых и обеспечивает необходимые функциональные свойства синтезируемых материалов [6]. Наши работы, направленные на создание биостойких покрытий для защиты каменных поверхностей от биодegradации, основываются на синтезе гибридных эпоксидно-силоксановых композиций в присутствии малых количеств биоактивных добавок, оказывающих минимальную нагрузку на окружающую среду (так называемых „мягких“ биоцидов) [7,8].

Условия синтеза материалов с необходимыми свойствами золь-гель-методом напрямую зависят от особен-

ностей процесса структурообразования золь-гель-систем. Структурные особенности золь-гелей и ксерогелей исследуются с привлечением методов вязкозиметрии, ядерного магнитного резонанса, просвечивающей электронной микроскопии, а особенности взаимодействий можно описать с помощью теории ДЛФО¹ [9–12]. В начале 80-х годов было установлено, что золь-гель-системы на разных стадиях их формирования обладают свойствами, присущими фрактальным объектам, и их структурообразование можно описывать, используя концепцию фрактальной геометрии [13]. В настоящее время этот подход для характеристики структуры продуктов золь-гель-синтеза получает все большее распространение [6,13–22]. При этом наиболее широко исследуются процессы, протекающие на разных стадиях золь-гель-синтеза, в кремнезольях, получаемых на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). Выявлено, что в таких зольях происходит агрегация первичных силоксановых фрагментов (частиц) в кластеры и агрегаты фрактальной природы, развитие которых происходит вплоть до гелеобразования [6]. Однако гораздо более сложные процессы происходят в таких золь-гель-системах

¹ Теория ДЛФО — физическая теория устойчивости коллоидных систем, разработанная в 1937 г. Дерягиным совместно с Ландау и независимо Фервеем и Овербеком.

при введении в них органических веществ, например мономеров и олигомеров с эпоксидными группами, и дисперсных добавок наночастиц, например наноалмаза детонационного синтеза (ДНА). Эпоксидные соединения способны образовывать сетчатую полимерную структуру, создавая в золь-гель-материале органические углеродородные сетки наряду с неорганическими силоксановыми. При этом в зависимости от соотношения эпоксидных и алкоксисоединений, топологии стартовых компонентов и условий золь-гель-синтеза можно получать органо-неорганические материалы (ормокеры или керамеры) со структурой по типу взаимопроникающих или полувзаимопроникающих сеток [23]. ДНА является темплатом, т.е. структурирующим агентом. Под его влиянием тип фракталов и фрактальная размерность существенно изменяются на наноуровне [24,25]. Кроме того, ДНА проявляют ингибирующее действие по отношению к микроорганизмам, вызывающим биодеструкцию каменных материалов [7,8], не обладают канцерогенными или мутагенными свойствами, не токсичны. В то же время структурных исследований таких многокомпонентных гибридных золь-гель-систем не встречается.

Среди методов, используемых для исследования фрактальных структур, наиболее информативными и точными являются неразрушающие методы измерения в обратном пространстве (в импульсном пространстве), основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей и нейтронов. Общая теория рассеяния связывает интенсивность рассеяния с распределением плотности в реальном пространстве посредством Фурье-преобразования. Отметим, что интенсивность рассеяния с переданным импульсом q , который связан с длиной волны нейтрона λ и углом рассеяния θ соотношением $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, соответствует анализу распределения плотности в реальном пространстве с разрешением $2\pi/q$. В совокупности эти методы позволяют получить информацию о мезоструктуре материалов в интервале характерных размеров от 1 до 1000 нм. Выбор вида излучения зависит как от размеров исследуемых объектов, так и от природы исследуемого материала.

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) — дифракционный метод, который используется для изучения мезоструктуры вещества в физике конденсированного состояния вещества, в физико-химических процессах дисперсных систем и т.д. Метод одинаково успешно применяется для изучения фундаментальных проблем и решения технологических задач.

В МУРН используется излучение с длиной волны в несколько ангстрем, т.е. порядка межатомных расстояний в конденсированной фазе вещества. Поэтому для изучения мезоструктуры — неоднородностей гораздо большего масштаба, чем атом, — достаточно исследовать картину рассеяния в области малых углов. Важнейшей особенностью метода МУРН является возможность анализа мезоструктуры разупорядоченных сред. Данный метод широко применяется при изучении

ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, сплавов, нанопорошков, неорганических и органических золь-гель-нанокмозитов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрометров.

В общем случае интенсивность малоуглового рассеяния ансамблем N взаимодействующих частиц (неоднородностей), помещенных в однородную среду (твердую матрицу или растворитель), характеризуемую пространственным распределением рассеивающей плотности ρ_s , можно записать как

$$I(q) = \phi P(q)S(q), \quad (1)$$

где $\phi = N/V$ — число частиц (неоднородностей) в образце, $P(q)$ — формфактор рассеивающих частиц (неоднородностей), который зависит от их структуры и формы, а также от контраста $\Delta\rho = \rho(r) - \rho_s$ — разницы между средней рассеивающей плотностью частиц (неоднородностей) и рассеивающей плотностью окружающей среды (растворителя); $S(q)$ — эффективный структурный фактор, зависящий от пространственного распределения частиц (неоднородностей) в системе, а также от их взаимодействия (корреляций) между собой. Контраст $\Delta\rho$ является важной величиной, характеризующей эффективность применения метода малоуглового рассеяния для получения структурной информации об исследуемой системе.

При условии $qR_c < 1$, известном как режим Гинье, $S(q) = 1$ и рассеяние определяется характерным размером R_c и формой (формфактором $P(q)$) независимо рассеивающих неоднородностей вне зависимости от их локального строения (например, поверхности)

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right). \quad (2)$$

Из анализа рассеяния в режиме Гинье по наклону кривых $\ln(I(q))$ от q^2 можно получить оценку радиуса гирации R_g неоднородностей и соответственно их характерного размера R_c , которые, например, в случае сфер связаны соотношением $R_c = \sqrt{5/3} R_g$ [26].

При условии $qR_c > 1$ (режим Порода) наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида

$$I(q) \sim q^{-n} (n \leq 6). \quad (3)$$

По величине n , вернее, по отклонению от асимптотики Порода ($n = 4$) судят о фрактальности системы и корреляторе рассеивающих неоднородностей [27].

Таким образом, получив значения показателя степени n из наклона прямолинейных участков кривой малоуглового рассеяния, построенной в двойном логарифмическом масштабе ($\lg(I(q)) - \lg q$), можно определить как тип фрактала (массовый или поверхностный), так и величину фрактальной размерности ($D_m = n$ или $D_s = 6 - n$) [28].

Таблица 1. Составы синтезированных эпоксидно-силоксановых зольей

Соотношение основных прекурсоров в золе $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}}$, mass%	Основные компоненты золя, q				
	ТЭОС	Ацетон	HNO_3 (1н)	EPONEX 1510	BF_3
16/38	16	37	5	38	4
27/27	27	37	5	27	4
38/38	38	37	5	16	4

Для массовых фракталов, у которых распределение массы M в пространстве зависит от размера r как

$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad r_0 < r < R, \quad (4)$$

показатель степени n совпадает с фрактальной размерностью D_m , причем $1 \leq D_m \leq 3$.

Для рассеяния от трехмерного объекта с фрактальной поверхностью раздела фаз, площадь которой (измеренная масштабом r) равна

$$S(r) = r^2 \left(\frac{R}{r} \right)^{D_s}, \quad (5)$$

показатель степени лежит между $3 < n = 6 - D_s \leq 4$, где D_s — фрактальная размерность поверхности, $2 \leq D_s < 3$. Кроме того, для фрактальных пористых материалов $\Delta = 7 - \gamma$, где γ — показатель, характеризующий распределение пор по размерам $P(r) \sim r^{-\gamma}$. Для гладких поверхностей $D_s = 2$ и $n = 4$ (закон Порода).

Настоящая работа посвящена исследованию мезоструктуры биоактивных покрытий, формируемых из зольей на основе ТЭОС и эпоксидной смолы (EPONEX 1510) — как модифицированных, так и не модифицированных ДНА. Внутренняя структура покрытий на мезоскопическом масштабе изучалась методом МУРН на образцах ксерогелей в зависимости от соотношения в золе основных прекурсоров, формирующих гибридные золь-гель-матрицы (ТЭОС и EPONEX 1510), а также от концентрации ДНА.

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез. Биоактивные покрытия получали на основе эпоксидно-силоксановых зольей — как модифицированных, так и не модифицированных ДНА. В качестве прекурсоров золя использовали тетраэтиловый эфир ортокремневой кислоты — тетраэтоксисилан (ТЭОС — $\text{Si}(\text{OEt})_4$) марки осч, эпоксидную смолу марки EPONEX 1510, являющуюся гидрированным аналогом эпоксидно-диановой неотвержденной смолы марки ЭД-20, ацетон марки осч российского производства, 15% раствор трифторида бора BF_3 в диэтиленгликоле. В качестве биоцидной добавки применяли ДНА, выпускаемые СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург) в виде 3 mass% водной суспензии.

Для приготовления эпоксидно-силоксанового золя сначала ТЭОС смешивали с ацетоном и 1н раствором HNO_3 , затем в полученный раствор вносили EPONEX 1510 и отвердитель BF_3 в диэтиленгликоле и подвергали полученную смесь интенсивному перемешиванию. При этом ТЭОС и EPONEX 1510 смешивали в различных массовых соотношениях $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 16/38, 27/27, 38/16$. Составы синтезированных зольей представлены в табл. 1.

Для приготовления модифицированного эпоксидно-силоксанового золя в полученный раствор вносили ДНА в виде водной суспензии и подвергали полученную смесь интенсивному перемешиванию. Концентрация ДНА в зольях варьировалась от 0.05 до 0.20 mass%. В результате при комнатной температуре получали золи, которые использовались для формирования покрытий на предметных стеклах, а также для получения ксерогелей, которые формировались в результате сушки гелей на воздухе при комнатной температуре.

2.2. Измерения МУРН. Измерения были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов „Yellow submarine“ (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводились на двух длинах волн нейтронов $\lambda = 0.46$ и 1.2 nm, $\Delta\lambda/\lambda = 18\%$. Использование двух дистанций образец-детектор $SD = 1.3$ и 5.6 m позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $5 \cdot 10^{-2} < q < 3.7$ nm $^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF_3 -детектором. Исходные спектры для каждого интервала q корректировались с применением стандартной процедуры [29] с учетом рассеяния арматурой установки, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора [29] и толщины L_s для каждого из образцов. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовалась программа VerSANS [30].

Анализируемая в эксперименте интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов $I_s(q)$ определялась как

$$I_s(q) = M \left(\frac{I_0(\lambda)}{M} \right) T_s \Delta\Omega \varepsilon(\lambda) \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} L_s, \quad (6)$$

где M — счет монитора, $I_0(\lambda)$ — интенсивность нейтронного пучка на образце, $\Delta\Omega$ — телесный угол, под

Таблица 2. Параметры мезоструктуры эпоксидно-силоксановых ксерогелей, полученных из зольей с разным массовым соотношением основных прекурсоров, полученные из анализа данных МУРН

Соотношение основных прекурсоров в золе $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510, mass\%}}$	Параметры подгонки			
	$G, \text{ cm}^{-1}$	$R_g, \text{ nm}$	$B \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^{-1}$	$D_m = n$
16/38	146 ± 21	44.3 ± 6.7	17.4 ± 0.7	1.93 ± 0.03
27/27	28.6 ± 0.3	12.5 ± 0.2	35.9 ± 1.4	1.78 ± 0.04
38/16	2.56 ± 0.06	9.5 ± 0.2	55.6 ± 0.8	1.35 ± 0.03

которым виден детектор из позиции образца, $\varepsilon(\lambda)$ — эффективность детектора, $d\Sigma(q)/d\Omega$ — дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния (1 cm^3), T_s — ослабление пучка прошедших через образец нейтронов, т. е. коэффициент трансмиссии,

$$T_s = I(0)/I_0(0) = e^{-\Sigma L_s}, \quad (7)$$

где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ — интегральное сечение рассеяния, включающее в себя ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a .

Для получения дифференциального сечения малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в абсолютных единицах использовалась нормировка на сечение некогерентного рассеяния $1 \text{ mm H}_2\text{O}$ [29]

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{K}{D_s T_s} \frac{I_s(q)}{I_w(q)}, \quad (8)$$

где $I_w(q)$ — интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов 1 mm воды H_2O , а K — параметр, зависящий от как от длины волны нейтронов, так и от коэффициента трансмиссии 1 mm воды H_2O .

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [31].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Немодифицированные эпоксидно-силоксановые композиции. На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов образцами эпоксидно-силоксановых ксерогелей, синтезированных из зольей с разным массовым соотношением ТЭОС и EPONEX 1510. Как видно из этого рисунка, наблюдаемое рассеяние уменьшается с ростом содержания неорганической составляющей (ТЭОС) в исходном золе.

В то же время общим для всех исследуемых образцов является наличие на соответствующих кривых трех

разных диапазонов q , в которых характер поведения сечения малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ сильно различается. Так, в „промежуточном“ диапазоне переданных импульсов q поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенному закону q^{-n} для всех исследуемых образцов. Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, лежат в интервале от 1.35 до 1.93 (табл. 2), что соответствует рассеянию на объектах с массово-фрактальной агрегацией неоднородностей (кластерах) с фрактальной размерностью $1.35 < D_m = n < 1.93$.

Отклонения от степенного закона q^{-n} в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдаются в области как малых, так и больших переданных импульсов q для всех образцов вне зависимости от условий их получения. При малых q данное отклонение связано с выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c (в случае фрактальных систем — верхняя граница самоподобия) независимо рассеивающих массово-фрактальных кластеров. Из ана-

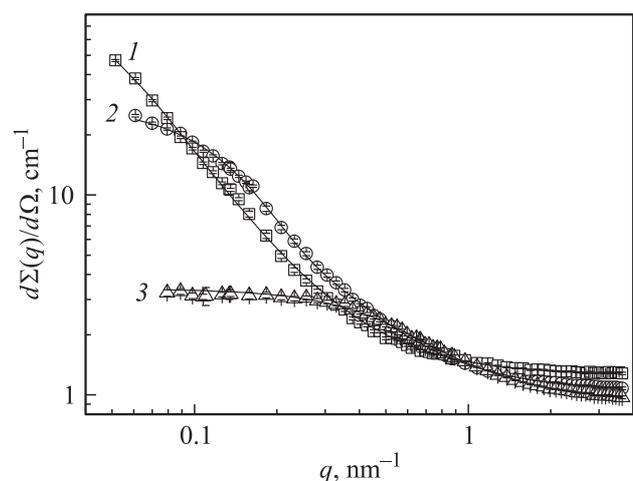


Рис. 1. Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН эпоксидно-силоксановых ксерогелей, полученных из зольей с разным массовым соотношением ТЭОС и EPONEX 1510, от переданного импульса q . $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 16/38$ (1), $27/27$ (2) и $38/16$ mass% (3). Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формуле (9).

лиза рассеяния в режиме Гинье по наклону кривых $\ln(d\Sigma(q)/d\Omega)$ от q^2 была получена оценка радиуса гирации R_g массово-фрактальных кластеров (табл. 2) и соответственно их характерного размера R_c , который в приближении сфер $R_c = \sqrt{5/3}R_g$. В области больших переданных импульсов сечение рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ перестает зависеть от q (становится константой) и обусловлено некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав данных образцов в виде ацетона, воды, эпоксидной смолы и HNO_3 (табл. 1). В связи с этим как проведение анализа рассеяния, так и получение оценки нижней границы самоподобия массово-фрактальных кластеров не представляется возможным.

Таким образом, наблюдаемая на рис. 1 картина типична для рассеяния на системах с неупорядоченной структурой, содержащей массово-фрактальные кластеры. Исходя из этого для анализа рассеяния образцами эпоксидно-силоксановых ксерогелей, синтезированных из золь с разным массовым соотношением ТЭОС и EPONEX 1510, во всем исследуемом диапазоне по q мы использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение, предложенное для одноуровневых фрактальных структур в [32],

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{\hat{q}^n} + I_{\text{inc}}, \quad (9)$$

где $\hat{q} = q/[\text{erf}(qR_g/6^{1/2})]^3$ — переданный импульс q , нормированный на функцию ошибок $\text{erf}(x)$. Данная процедура позволяет корректно описать поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в „промежуточном“ интервале между $qR_c < 1$ (приближение Гинье) и $qR_c \gg 1$ (асимптотика q^{-n}), где есть вклады в рассеяние как от массово-фрактальных кластеров характерного масштаба R_c , так и от их локальной структуры [32]. Амплитуды G и B — Гинье- и степенной префакторы соответственно, первый из них прямо пропорционален произведению числа массово-фрактальных кластеров в рассеивающем объеме и средней плотности амплитуды рассеяния нейтронов ρ на них [26,32], а второй зависит от фрактальной размерности системы [27,32]. Параметр I_{inc} — некоторая не зависящая от q константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода.

Для получения окончательных результатов выражение (9) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные данные для зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались по методу наименьших квадратов (МНК). Результаты данного анализа представлены на рис. 1 и 2, а также в табл. 2.

Как можно видеть из рис. 2 и табл. 2, состав эпоксидно-силоксановой композиции влияет на структурные характеристики ксерогелей. Несмотря на то что во всех трех образцах формируются массово-фрактальные кластеры, значения их фрактальной размерности D_m и радиуса гирации R_g уменьшаются с ростом содержания неорганической составляющей (ТЭОС) в исход-

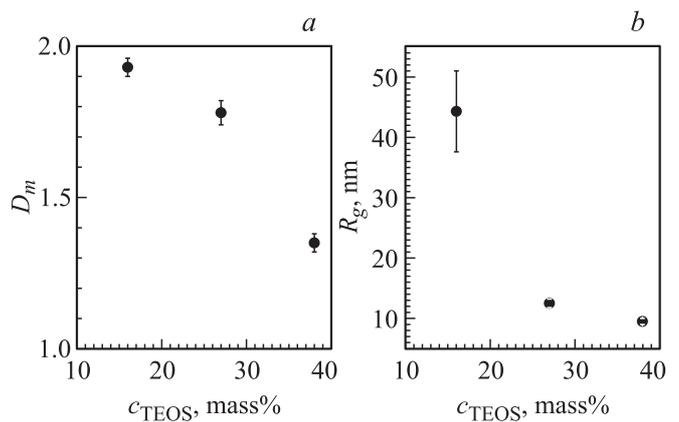


Рис. 2. Зависимости фрактальной размерности D_m (a) и радиуса гирации R_g (b) кластеров эпоксидно-силоксановой композиции от концентрации силоксановой составляющей (ТЭОС).

ном золе. При этом, по-видимому, основную роль в формировании структуры играет силоксановая составляющая, которая образует пространственную сетку гибридного материала и определяет его свойства. При высоком содержании ТЭОС (38 mass%) в золе образуются массово-фрактальные кластеры с анизодиметричной ветвистой структурой ($d_c = 2\sqrt{5/3}R_g \sim 25$ nm), которые накапливаются в золе, агрегируют друг с другом и образуют пространственную сетку с некоторой механической прочностью. В то же время при низком содержании ТЭОС (16 mass%) в золе также образуются ветвистые массово-фрактальные кластеры, но более плотные и больших размеров ($d_c \sim 115$ nm). Такие образования, по-видимому, случайным образом распределены в объеме эпоксидного полимера, который обволакивает их, придавая плотность и препятствуя связыванию в сетку в течение некоторого времени. Покрытие, получаемое на основе такого золя, не застывает долгое время по сравнению с остальными.

Для подтверждения предположения о главенствующей роли силоксановой составляющей в структурообразовании эпоксидно-силоксановых образцов были проведены более подробные исследования мезоструктуры ксерогеля, полученного из золя с $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27$ mass%. С этой целью отдельно исследовались составляющие этого ксерогеля: эпоксидная (композиция без ТЭОС при сохранении соотношения остальных компонентов) и силоксановая (композиция без эпоксидной смолы при сохранении соотношения остальных компонентов). Соответствующие кривые МУРН для данных образцов представлены на рис. 3.

Как видно из данного рисунка, зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН для трех образцов существенно различаются. Так, рассеяние эпоксидной составляющей (кривая 3, на рис. 3) является константой во всем исследуемом диапазоне q и обусловлено, по-видимому, сильным некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав эпоксидной смолы, на фоне которого

особенности в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ не видны.

Рассеяние силоксановой составляющей (кривая 2) характеризуется наличием на кривой рассеяния двух диапазонов: в области больших и малых q , где поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенным законам $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени: $\Delta = m$ и n соответственно. В промежуточной области поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье).

Наблюдаемая картина рассеяния типична для рассеяния на иерархических двухуровневых структурах [32], с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней. Рассеяние от первого структурного уровня, наблюдаемое в области больших q , описывается степенной зависимостью q^{-m} (режим Порода) и ограничено снизу областью некогерентного рассеяния на атомах водорода, входящих в состав исследуемых ксерогелей в виде химически связанной или сорбированной воды, а сверху — выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_{c1} независимо рассеивающих неоднородностей первого структурного уровня. Из анализа рассеяния в режиме Гинье нами была получена оценка радиуса гирации частиц (неоднородностей) первого структурного уровня $R_{g1} = 2.03 \pm 0.01$ nm и соответственно их характерного размера $R_{c1} = 2.62 \pm 0.02$ nm.

Значение показателя степени m , найденное из наклона прямолинейного участка экспериментальной кривой $d\Sigma(q)/d\Omega$, равно 3.96 ± 0.13 , что соответствует рассеянию на неоднородностях с практически гладкой (в пределах погрешности измерений) поверхностью с размерностью $D_{s1} = 6 - m = 2.04 \pm 0.13$. Полученные оценки свидетельствуют о том, что первый структурный уровень силоксановой составляющей состоит из частиц SiO_2 , близких к сферическим, с диаметром $d_{c1} \sim 5$ nm.

Рассеяние от второго структурного уровня также описывается степенной зависимостью q^{-n} и ограничено снизу областью Гинье от первого структурного уровня. Отсутствие отклонения от степенной зависимости (выхода в область Гинье) на кривых рассеяния при малых q в свою очередь означает, что радиус гирации R_{g2} превышает максимальный размер неоднородностей R_{\max} , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте при данном разрешении прибора, т.е. в нашем случае $R_{g2} > R_{\max} = 80$ nm. Значение показателя степени n , найденное из наклона прямолинейного участка экспериментальной кривой $d\Sigma(q)/d\Omega$, равно 3.62 ± 0.03 , что соответствует рассеянию на фрактальной поверхности с размерностью $D_{s2} = 6 - n = 2.38 \pm 0.03$.

Исходя из изложенного выше для анализа рассеяния силоксановой составляющей использовалось унифицированное экспоненциально-степенное выражение для фрактальных структур, учитывающее наличие второго

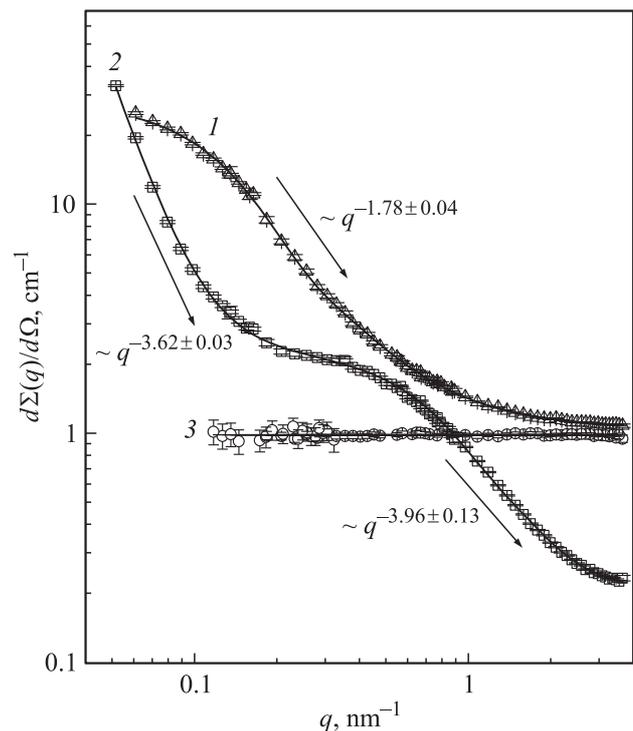


Рис. 3. Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН от переданного импульса q для оксидно-силоксанового ксерогеля с $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27$ mass% (1) и его силоксановой (2) и оксидной (3) составляющих. Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формулам (9) и (10).

структурного уровня [32]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_1}{q^n} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{\tilde{q}^m} + I_{\text{inc}}, \quad (10)$$

где амплитуда $B_1(D_s)$ — степенной префактор, зависящий от фрактальной размерности D_s поверхности агрегатов второго структурного уровня.

Таким образом, наблюдаемая картина рассеяния для силоксановой компоненты ясно свидетельствует о том, что в ней существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно различающихся характерным масштабом. Возможно, что это две независимые структуры, однако вероятно и то, что данная компонента состоит из агрегатов (крупномасштабных неоднородностей) с сильно развитой фрактальной поверхностью, построенных из небольших частиц SiO_2 . В то же время введение в силоксановую составляющую оксидной смолы, как было описано выше, приводит к образованию ветвистых массово-фрактальных кластеров (кривая 1, на рис. 3). Рассеяние оксидной составляющей является константой во всем исследуемом диапазоне по q (кривая 3 на рис. 3).

Таблица 3. Параметры мезоструктуры эпоксидно-силоксановых ксерогелей, модифицированных разными концентрациями ДНА, полученные из анализа данных МУРН

Концентрация ДНА, mass%	Параметры подгонки					
	B_3, cm^{-1}	$D_{m3} = n$	G_2, cm^{-1}	R_{g2}, nm	$B_2 \cdot 10^{-2}, \text{cm}^{-1}$	$D_{m2} = n$
0.05	0.46 ± 0.1	1.56 ± 0.08	33.5 ± 0.9	10.6 ± 0.4	47.5 ± 0.5	1.84 ± 0.02
0.1	0.1 ± 0.01	2.22 ± 0.06	39.0 ± 1.0	9.4 ± 0.3	51.3 ± 0.5	1.94 ± 0.02
0.2	0.11 ± 0.01	2.45 ± 0.03	71.7 ± 2.1	7.9 ± 0.3	77.3 ± 0.6	2.02 ± 0.02

Полученные результаты подтверждают гипотезу о ведущей роли силоксановой составляющей в процессе структурообразования эпоксидно-силоксанового гибрида. По мере протекания реакции гидролитической поликонденсации в среде растворенного эпоксидного полимера образуются первичные, близкие к сферическим частицы SiO_2 , которые агрегируют во вторичные массово-фрактальные кластеры с анизодиаметричной ветвистой структурой. Эти кластеры являются структурными единицами (кирпичиками) пространственной структурной сетки (каркаса) гибрида, в петлях которой в результате гелеобразования заключаются эпоксидный полимер, непрореагировавший ТЭОС и другие компоненты композиции. По-видимому, поверхностно-фрактальные неоднородности больших размеров, наблюдаемые на кривой МУРН силоксановой составляющей, и являются петлями этой сетки, которые при введении эпоксидной смолы заполняются и становятся неразличимыми (различается только остов сетки, построенный из ветвистых массово-фрактальных кластеров).

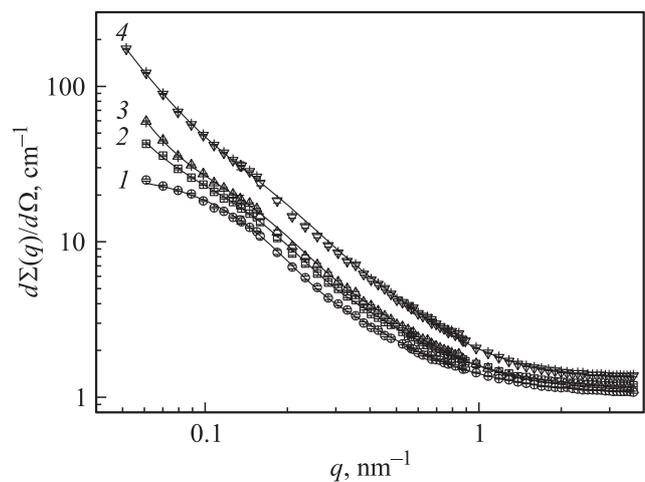
3.2. Эпоксидно-силоксановые композиции, модифицированные ДНА. На основании полученных данных для приготовления биоактивных покрытий была выбрана эпоксидно-силоксановая композиция с содержанием основных прекурсоров $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27 \text{ mass\%}$, в которую и вводились ДНА в качестве биоцидной добавки.

На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов образцами эпоксидно-силоксанового ксерогеля, синтезированного с равным массовым соотношением основных прекурсоров $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27 \text{ mass\%}$ и модифицированного ДНА с концентрациями $c_{\text{DNA}} = 0.05, 0.1$ и 0.2 mass\% .

Из этого рисунка видно, что повышение содержания ДНА в образце приводит к росту малоуглового рассеяния нейтронов во всем исследуемом диапазоне q , что явно свидетельствует о понижении гомогенности данных ксерогелей по ядерной плотности в масштабе $1-80 \text{ nm}$. Кроме того, в области малых q для всех образцов, содержащих ДНА, в отличие от немодифицированного эпоксидно-силоксанового ксерогеля наблюдается появление второго участка по q , где поведение сечения рас-

сеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенному закону q^{-n} , а область Гинье в свою очередь становится меньше и сдвигается в сторону больших q с ростом содержания ДНА. Таким образом, для эпоксидно-силоксановых ксерогелей, модифицированных ДНА, в отличие от немодифицированных в исследуемом диапазоне q наблюдается не один, а два структурных уровня. Получение из данных МУРН в диапазоне больших q информации об организации структуры, как и в случае немодифицированных эпоксидно-силоксановых ксерогелей, невозможно из-за наличия сильного фона от некогерентного рассеяния на атомах водорода.

В связи с этим для анализа рассеяния образцами модифицированных ДНА эпоксидно-силоксановых ксерогелей во всем исследуемом диапазоне q мы также использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение (10), учитывающее наличие в рассеивающей системе двух структурных уровней [32]. Для получения окончательных результатов выражение (10) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные данные для зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались по МНК. Результаты данного анализа представлены в табл. 3 и на рис. 5.

**Рис. 4.** Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН от переданного импульса q для эпоксидно-силоксанового ксерогеля, модифицированного ДНА: 0 (1), 0.05 (2), 0.10 (3) и 0.20 mass% (4). Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формулам (9) и (10).

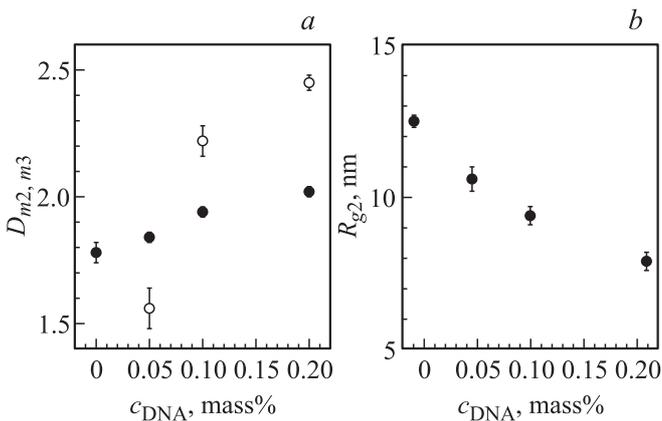


Рис. 5. Зависимости фрактальных размерностей D_{m2} кластеров и D_{m3} агрегатов (а) и радиуса гирации R_{g2} кластеров (б) эпоксино-силоксановой композиции от концентрации ДНА.

На основании полученных выше результатов выявлено, что введение ДНА в эпоксино-силоксановую композицию приводит, во-первых, к уменьшению размеров (верхней границы самоподобия) массово-фрактальных кластеров второго структурного уровня (вплоть до $d_{c2} \sim 20$ nm для $c_{\text{DNA}} = 0.20$ mass%) по сравнению с $d_{c2} \sim 25$ nm — для немодифицированного гибрида, а во-вторых, к увеличению фрактальной размерности массово-фрактальных кластеров с $D_{m2} = 1.78 \pm 0.04$ для $c_{\text{DNA}} = 0$ вплоть до $D_{m2} = 2.02 \pm 0.02$ для $c_{\text{DNA}} = 0.20$ mass%, что явно свидетельствует о повышении их плотности. Кроме того, было установлено, что агрегаты третьего структурного уровня, формируемые из массово-фрактальных кластеров второго структурного уровня, также являются массовыми фракталами, размерность D_{m3} которых растет с ростом концентрации ДНА.

4. Заключение

Методом МУРН исследовано структурообразование синтезированных золь-гель-методом эпоксино-силоксановых композиций с разным соотношением основных прекурсоров ($R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 16/38, 27/27, 38/16$ mass%), а также с разной концентрацией ДНА ($c_{\text{DNA}} = 0.05, 0.1, 0.2$ mass%).

На основе данных МУРН выявлено, что синтезированные эпоксино-силоксановые ксерогели представляют собой системы с двухуровневой фрактальной структурой, в образовании которой доминирующая роль принадлежит силоксановой составляющей. На первом уровне в объеме растворенного эпоксиного полимера образуются первичные, близкие к сферическим частицы SiO_2 с размером ~ 5 nm, которые агрегируют в массово-фрактальные кластеры с анизодиаметричной ветвистой структурой размером ~ 25 nm. Эти кластеры являются структурными единицами (кирпичиками) пространственной структурной сетки (каркаса) гибрида, в

петлях которой в результате гелеобразования заключаются эпоксиный полимер, непрореагировавший ТЭОС и другие компоненты композиции.

Обнаружено, что как фрактальная размерность D_{m2} , так и радиус гирации R_{g2} кластеров в эпоксино-силоксановых композициях снижаются с ростом содержания силоксановой составляющей. Для композиции с 16 mass% ТЭОС $D_m = 1.93$ и $R_g = 44$ nm, тогда как для композиции с 38 mass% ТЭОС $D_m = 1.35$ и $R_g = 9.5$ nm.

Выявлено, что введение в эпоксино-силоксановую композицию с равным соотношением основных прекурсоров $R_{\text{TEOS/EPONEX 1510}} = 27/27$ mass% малых добавок детонационного наноалмаза (менее 1 mass%) приводит к переходу от двухуровневой к трехуровневой структурной организации и влияет на фрактальную размерность D_m и радиус гирации R_g формируемых кластеров. С ростом концентрации ДНА в композиции от 0.05 до 0.2 mass% наблюдается снижение R_g кластеров от 33.5 до 7.9 nm и возрастание D_m для кластеров от 1.84 до 2.02 и для агрегатов от 1.56 до 2.45. Следовательно, введение ДНА обеспечивает упрочнение формируемой структуры за счет образования более плотных массово-фрактальных кластеров и агрегатов.

Список литературы

- [1] Th. Warscheid, J. Braams. Int. Biodeterioration Biodegradation **46**, 4, 343 (2000).
- [2] E.F. Doehne, C.F. Price. Stone conservation: an overview of current research. 2nd ed. Canada (2010). 159 p.
- [3] J.D. Mackenzie. J. Sol-Gel Sci. Technol. **26**, 1–3, 23 (2003).
- [4] R. Gupta, N.K. Chaudhury. Biosensors Bioelectron. **22**, 11, 2387 (2007).
- [5] P. Cardiano, S. Sergi, M. Lazzari, P. Piraino. Polymer. **43**, 25, 6635 (2002).
- [6] C.F. Brinker, G.W. Scherer. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc., San Diego (1990). 908 p.
- [7] Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов, В.М. Михальчук, О.В. Франк-Каменецкая, А.М. Маругин, В.Ю. Долматов. Строит. материалы **4**, 86 (2007).
- [8] Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов, Ю.В. Рябушева, В.М. Михальчук, В.К. Иванов, Р.В. Франк-Каменецкая, А.М. Маругин, В.Ю. Долматов. Неорган. материалы **48**, 7, 803 (2012).
- [9] Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема. ИКЦ „Академкнига“, М. (2004). 208 с.
- [10] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand. J. Non-Cryst. Solids **89**, 3, 345 (1987).
- [11] F. Orgas, H. Rawson. J. Non-Cryst. Solids **82**, 1–3, 57 (1986).
- [12] R. Xu, E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie. J. Non-Cryst. Solids **106**, 1–3, 242 (1988).
- [13] D.W. Schaefer, K.D. Keefer. Phys. Rev. Lett. **53**, 14, 1383 (1984).
- [14] А.П. Шпак, В.В. Шилов, О.А. Шилова, Ю.А. Куницкий. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Киев (2004). Ч. II. 112 с.

- [15] О.А. Шилова, В.В. Шилов. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Сб. науч. тр. / Под ред. акад. А.П. Шпака. Академперіодика, Киев (2003). Т. 1. № 1. С. 9.
- [16] И.Н. Цветкова, О.А. Шилова, М.Г. Воронков, Ю.П. Гомза, К.М. Сухой. ФХС **34**, 1, 88 (2008).
- [17] И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **10**, 16 (2009).
- [18] Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Л.А. Савенкова, Т.Е. Константинова, Б.А. Белошенко. Высокомолекулярные соединения А **52**, 6, 1 (2010).
- [19] L. Matejka, J. Plestil, K. Dusek. J. Non-Cryst. Solids **226**, 114 (1998).
- [20] L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil, J. Kriz, F. Lednický. Polymer **40**, 171 (1999).
- [21] Г.П. Копица, В.Л. Иванов, С.В. Григорьев, П.Е. Мескин, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус. Письма в ЖЭТФ **85**, 2, 132 (2007).
- [22] В.К. Иванов, Г.П. Копица, А.Е. Баранчиков, С.В. Григорьев, В.М. Гарамус. ЖНХ **55**, 2, 160 (2010).
- [23] Y. Imai, K. Naka, Y. Chujo. Polymer J. **30**, 12, 90 (1998).
- [24] V.V. Shilov, Yu.P. Gomza, O.A. Shilova, V.I. Padalko, L.N. Efimova, S.D. Nesin. Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond. Nato Sci. Ser. II. Mathematic, physics and chemistry. Springer (2005). V. 192. P. 299.
- [25] О.А. Шилова. Ceramics and new materials forum. Techna Group Ser. Advances in sciences and technology **45**, 4, 793 (2006); www.scientific.net
- [26] A. Guinier, G. Fournet, C.B. Walker, K.L. Yudowitch. Small-angle scattering of X-rays. Wiley, N.Y. (1955). P. 17.
- [27] J. Teixeira. On growth and form: fractal and non-fractal pattern in physics / eds H.E. Stanley, N. Ostrovsky. Martinus Nijhoff Publ., Boston (1986). P. 145.
- [28] P.W. Schmidt. Modern aspects of small-angle scattering/ Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1995). P. 30.
- [29] G.D. Wignall, F.S. Bates. J. Appl. Cryst. **20**, 28 (1986).
- [30] U. Keiderling. Appl. Phys. A **74**, s1455 (2002).
- [31] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel. J. Appl. Cryst. **7**, 96 (1974).
- [32] G. Beaucage. J. Appl. Cryst. **28**, 717 (1995).