

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

ПОЛЯНСКАЯ ВАЛЕРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ
ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

02.00.01 – неорганическая химия, химические науки

диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д. х. н., член-корреспондент РАН

Волынский Александр Львович

д. ф.-м. н., член-корреспондент РАЕН

Дементьев Андрей Игоревич

МОСКВА-2015

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Основные методы получения органо-неорганических гибридных композитов с TiO_2	11
1.2. Крейзинг полимеров в жидких средах как метод получения пористых полимерных матриц	18
1.2.1. Классический крейзинг	19
1.2.2. Делокализованный крейзинг	21
1.3. Формирование композитов на основе полимерных матриц, полученных методом крейзинга	25
Глава 2. Экспериментальная часть	33
2.1. Объекты исследования	33
2.2. Методы исследования	34
Результаты и обсуждение	40
Глава 3. Получение, структура и свойства органо-неорганических нанокompозитов с аморфным TiO_2	40
3.1. Методы синтеза органо-неорганических нанокompозитов, содержащих аморфный TiO_2	40
3.2. Структурно-морфологические исследования композитов с TiO_2	43
3.2.1. Фазовое состояние TiO_2 , сформированного в порах полимерной матрицы.	43
3.2.2. Исследование состава аморфного TiO_2 в полимерной матрице на примере композита ОПП- TiO_2	49

3.2.3. Получение нанокомпозитов полимер-TiO ₂ разного состава	58
3.2.4. Распределение TiO ₂ в полимерных композитах	65
3.2.5. Сорбционные свойства нанокомпозитов полимер - TiO ₂	72
Глава 4. Структурно-морфологические исследования композитов, содержащих кристаллический TiO₂	85
4.1. Кристаллизация TiO ₂ в порах полимерной матрицы	85
4.2. Характеристика пористой структуры композитных материалов с кристаллическим TiO ₂	92
Глава 5. Структура и свойства TiO₂, полученного выжиганием полимерной матрицы из композита	98
Глава 6. Влияние TiO₂ на термостабильность полимерных матриц	108
Глава 7. Структура и свойства нанокомпозитов ПЭВП-ZnO, полученных методом крейзинга	117
7.1. Метод синтеза полимерных нанокомпозитов, содержащих ZnO	120
7.2. Структура нанокомпозитов ПЭВП-ZnO.	123
7.3. Синтез и структура наностержней ZnO	131
Заключение	134
Выводы	136
Список литературы	138

Список сокращений

ПП – полипропилен

НПП – неотожженный полипропилен

ОПП – отожженный полипропилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ААС – адсорбционно-активная среда

ИПС – изопропиловый спирт

ИПТi – тетраизопропоксид титана

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

Введение

Актуальность темы

В настоящее время органо-неорганические полимерные нанокомпозиты привлекают повышенное внимание благодаря своим уникальным свойствам: механическим, магнитным, оптоэлектронным, химической стойкости, устойчивости к UV-излучению. Известно, что комбинация компонентов различной химической природы может приводить к образованию материала с улучшенными характеристиками по сравнению с отдельно взятыми составляющими. Влияние наполнителя на свойства композитов зависит от концентрации, размера частиц, степени их агрегации, а также характера взаимодействия с полимером. В последнее время широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона (нанокомпозиты).

Среди большого числа нанодисперсных наполнителей полимерных матриц при получении композиционных материалов пристальное внимание привлекают к себе диоксид титана (TiO_2) и оксид цинка (ZnO). Нанокристаллические TiO_2 и ZnO являются широкозонными полупроводниками и обладают рядом достоинств (хорошая фотокаталитическая активность, высокая химическая и термическая стабильность, нетоксичность и низкая стоимость). Применение композитов, содержащих наночастицы ZnO и TiO_2 , определяется, прежде всего, их фотокаталитическими свойствами (создание солнечных ячеек, УФ-фильтров, газовых сенсоров).

Степень разработанности темы

Полимерные нанокомпозиты могут быть сформированы путем смешения компонентов друг с другом (из раствора и расплава) или *in situ* полимеризацией в присутствии наночастиц. Независимо от способа получения для синтеза полимерного композита с гомогенным

распределением неорганического наполнителя необходимым условием является хорошая совместимость между компонентами системы. Известно, что свойства конечного материала зависят от межфазного взаимодействия матрицы и наполнителя. Низкая степень межфазного взаимодействия гидрофобной полимерной матрицы и гидрофильных частиц наполнителя приводит к агрегированию неорганических частиц, их неравномерному распределению в объеме полимерной матрицы. Таким образом, плохая адгезия на границе фаз является следствием ухудшения заявленных свойств полимерных нанокомпозитов и ограничивает их эффективное применение. Для решения проблемы в процессе синтеза нанокомпозитов вводят различные стабилизирующие и модифицирующие добавки, позволяющие снизить поверхностную энергию на межфазной границе и повысить совместимость полимера и неорганического компонента.

Принципиально иной подход к решению проблемы совместимости компонентов в полимерных композитах заключается в использовании для этой цели полимерных матриц с нанопористой структурой. Наличие такой структуры предполагает возможность введения в ее объем второго компонента. Проведение реакций непосредственно в нанопорах полимерных матриц с участием неорганических соединений должно приводить к возникновению нанокомпозитов. Одним из таких методов, приводящих к формированию нанопористой структуры в аморфных стеклообразных и кристаллических полимерах, является метод, основанный на явлении крейзинга. Данный способ получения наноструктурированных пористых полимерных материалов является основой для синтеза широкого круга различных систем, включая нанокомпозиты с наполнителями, термодинамически несовместимыми с полимерной матрицей. В связи с вышеизложенным настоящая работа является актуальной, поскольку связана с разработкой методов получения и изучением структуры композитов на основе наноструктурированных

полимерных матриц, сформированных методом крейзинга, и неорганического компонента (ZnO или TiO_2) без использования дополнительных стабилизирующих и модифицирующих добавок.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в получении нанокомпозитов с нанометровым уровнем дисперсности компонентов – полимеров (полиэтилена высокой плотности, полипропилена), деформированных по механизму крейзинга, а также вводимых в них TiO_2 и ZnO ; исследовании структурно-морфологических особенностей и свойств полученных нанокомпозитов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияние различных факторов (морфологии, природы полимерной матрицы, методов введения реагентов в полимерную матрицу) на равномерность распределения TiO_2 в композите;
- установить особенности формирования TiO_2 в нанопорах полимерной матрицы в сравнении с TiO_2 , синтезированным в свободном состоянии;
- исследовать структурные параметры (удельная поверхность, объем пор, средний диаметр пор) полимерных композитов с TiO_2 методом низкотемпературной адсорбции азота;
- оценить возможность использования наноструктурированной полимерной матрицы, сформированной по механизму крейзинга, в качестве темплата для получения фотокаталитически активного мезопористого TiO_2 ;
- исследовать влияние структуры полимерного композита с оксидом цинка, выступающего в качестве полимерной подложки, на морфологию наностержней ZnO ;

Научная новизна работы

Впервые с использованием явления крейзинга получены полимерные нанокомпозиты на основе матриц полипропилена и полиэтилена высокой плотности с TiO_2 , содержание которого варьировали от 1 до 65 мас.%. Охарактеризованы параметры пористой структуры синтезированных композитов (удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам). Показано, что полимерные нанокомпозиты характеризуются открыто-пористой структурой и проявляют сорбционную активность по отношению к красителям в средах различной полярности.

Путем выжигания полимерной матрицы из нанокомпозита, сформированного методом крейзинга, получен мезопористый TiO_2 в кристаллической модификации анатаз со средним размером кристаллитов ~ 10 нм, пористостью – $0,6-0,9 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной поверхностью – $140 \text{ м}^2/\text{г}$, который проявляет фотокаталитическую активность по отношению к красителю кристаллическому фиолетовому. Показано, что скорость разложения красителя на мезопористом TiO_2 сопоставима со скоростью разложения на промышленном фотокатализаторе Degussa P25.

Впервые с использованием явления крейзинга получены нанокомпозиты на основе матрицы полиэтилена высокой плотности с регулируемым размером кристаллита ZnO (от 7 до 35 нм), которые были использованы в качестве гибких подложек для синтеза наностержней ZnO . Благодаря малым размерам и высокой удельной поверхности, полученные одномерные нанокристаллические материалы (наностержни) представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для широкого круга практических применений (создание светодиодов, фотодетекторов, газовых сенсоров).

Теоретическая и практическая значимость работы

С использованием явления крейзинга полимеров получены композиты с нанометровым уровнем дисперсности входящих компонентов

– полимерной матрицы и термодинамически несовместимых с ней неорганических веществ (TiO_2 и ZnO) без использования стабилизирующих и модифицирующих добавок. Результаты работы могут представлять практический интерес в области создания полимерных нанокомпозитов с полупроводниковым компонентом (TiO_2 , ZnO) для целевого использования их фотокаталитических свойств (преобразование солнечной энергии, утилизация пластмасс, бактерицидные свойства и т.п.). Полимерные композиты с ZnO могут быть использованы в качестве гибких подложек для синтеза наностержней ZnO , обладающих высокой удельной поверхностью, что делает их перспективным материалом для создания новых электронных и оптических устройств, таких как газовые сенсоры, фотодетекторы и светодиоды.

Методология и методы исследования

В работе применялись следующие экспериментальные методы исследований: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ в больших углах, ИК-спектроскопия, UV-vis спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, низкотемпературная адсорбция азота. Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном и проверенном научном оборудовании с использованием аттестованных методик в аккредитованных лабораториях.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты по исследованию структурно-морфологических характеристик и свойств полимерных композитов с TiO_2 в широком диапазоне составов, сформированных на основе полимерных матриц (полипропилена и полиэтилена высокой плотности), деформированных по механизму крейзинга;

- получение фотокаталитически активного мезопористого TiO_2 термообработкой полимерных нанокомпозитов, сформированных методом крейзинга;
- результаты изучения структуры нанокомпозита с оксидом цинка на основе полиэтилена высокой плотности, используемого в качестве подложки для синтеза наностержней ZnO .

Степень достоверности определяется тем, что результаты работы изложены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых российских научных журналах, которые включены в перечень ВАК РФ и 1 статье в сборнике научных трудов.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены на Шестой Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры - 2014" (Москва, 2014г.); III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012 г.); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 2012 г.).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Основные методы получения органо-неорганических гибридных композитов с TiO_2

Создание многофункциональных гибридных органо-неорганических материалов является актуальной задачей для многих областей применения, таких как опто- и фотоэлектроника, биотехнология и др. Данные материалы, в составе которых присутствует как органический, так и неорганический компоненты характеризуются широким спектром полезных свойств. При этом свойства получаемого композита являются не просто суммой свойств составляющих его компонентов, но существенно видоизменяются и улучшаются за счет размерного эффекта (который особенно ощутим в случае нанокompозитов).

Среди известного ряда функциональных наполнителей композитов особое место занимает нанодисперсный TiO_2 в связи с его широкой областью применения. В настоящее время TiO_2 широко используется в фотокатализе, в частности, при фотолизе воды, как экономически выгодного способа получения водорода. Фотокаталитические процессы также можно использовать и для очистки воздуха. Нанесённый на поверхность TiO_2 под действием энергии света, кислорода воздуха и воды образует свободные радикалы, которые способны разрушить органические и неорганические загрязнители атмосферы. Известно [1], TiO_2 существует в виде трех полиморфных форм: анатаза, рутила и брукита. Наибольшую активность в фотокаталитических реакциях проявляет TiO_2 , находящийся в анатазной модификации.

Одной из перспективных областей применения наночастиц TiO_2 является создание на их основе солнечных батарей, стоимость которых ниже кремниевых. TiO_2 широко используется не только как индивидуальное соединение, но и как покрытие, которое наносят на пористые оксидные матрицы (SiO_2) для увеличения его удельной

поверхности, механической прочности, повышения термической стабильности и увеличения селективности катализаторов, получаемых на основе SiO_2 [2].

Одним из распространенных способов получения высокодисперсных оксидов металлов, в том числе и TiO_2 , является золь-гель метод, основанный на гидролизе алкоколятов металлов [3]. Золь-гель метод – это метод получения материалов, в том числе наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель (коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы) [4-7]. В основе золь-гель метода лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоколятов и хлоридов металлов в водной или органической средах. Алкоколяты представляют собой соединения с общей формулой $\text{Ti}(\text{OR})_4$, где R - органическая группа. Алкоколяты титана весьма легко подвергаются гидролизу из-за наличия Ti^{4+} , который очень восприимчив к атаке нуклеофильных агентов. Механизм гидролиза алкоксидов титана зависит от условий реакции, в частности от pH. Гидролиз, как правило, представляет собой нуклеофильное присоединение молекулы воды к центру Ti^{4+} с последующим переносом протона от молекулы воды к комплексообразователю (переходное состояние) и затем удаление протонированного лиганда в виде молекулы спирта. Продуктом полного гидролиза алкоксида титана является $\text{Ti}(\text{OH})_4$. При конденсации продуктов гидролиза происходит формирование сетки Ti-O-Ti связей [3, 8]. Достоинством алкоколятов металлов является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкоксигрупп и концентрацией нуклеофильных агентов.

Полимерные композиты, содержащие нанодисперсный TiO_2 , могут быть использованы для реализации фотохимических процессов при

создании мембран, каталитических сенсоров, фоточувствительных материалов, для стимулирования различных биохимических и биофизических процессов [9-11]. Межфазное взаимодействие является ключевым моментом при создании органо-неорганических композитов и именно по этому признаку принято в настоящее время условное деление гибридных материалов на два основных класса. Первый класс представлен системами со слабым взаимодействием между органической и неорганической частями. Примером являются нанокompозиты, изготовленные путем прямого смешения, когда взаимодействие между полимерной матрицей и неорганическим компонентом (TiO_2) относительно слабо и основано на водородных связях, а также Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях. Ко второму относятся материалы, в которых органические и неорганические компоненты связаны посредством химических связей. В этом случае органические компоненты могут играть две различные роли — сеткообразователей или модификаторов неорганического компонента.

Нанокompозиты со слабым химическим взаимодействием между полимерной матрицей и неорганическим компонентом

Использование гидрофильных полимерных матриц при синтезе нанокompозитов с TiO_2 существенно облегчает получение гибридных органо-неорганических материалов. Плюсом данного метода является хорошая совместимость двух компонентов и отсутствие необходимости использования модификаторов. Одним из наиболее простых способов получения данных композитов является **синтез из общего растворителя**.

В работе [12] были получены нанокompозиты с TiO_2 на основе гидрофильных полимеров (поливиниловый спирт, частично гидролизированный поливинилацетат, поливинилпиролон, поливинилпиридин) путем смешения растворов полимера и

высокодисперсного раствора частиц TiO_2 . Для получения высокодисперсного раствора TiO_2 в качестве прекурсора использовали TiCl_4 , который гидролизировали в сильноокислой среде. Размер частиц ($D_{\text{ч}}$) TiO_2 составлял 2,5 нм. Содержание TiO_2 в полимерных композитах варьировали от 2 до 35 мас. %. Полученные нанокompозиты, содержащие более 24% TiO_2 , использовали в качестве UV-фильтров (до 360 нм).

В последнее время большой интерес исследователей привлекают нанокompозиты на основе биополимеров, поскольку такие материалы являются функциональными аналогами естественных природных материалов. Авторами работы [13] были получены нанокompозиты на основе привитого сополимера хитозана (15 мас. %) с поливиниловым спиртом (ПВС) и нанодисперсного TiO_2 ($D_{\text{ч}}$ 4,5-5 нм). Пленки, содержащие 25 и 8 мас. % TiO_2 , были приготовлены методом полива водных растворов сополимера и наночастиц TiO_2 . Формирование частиц TiO_2 происходило при гидролизе третбутоксида титана.

Для большинства электронных устройств главной задачей является получение достаточно высокого уровня проводимости, что достигается допированием электропроводящих полимеров и созданием композитов. Известно, что композиты, сочетающие TiO_2 (полупроводник n-типа) в наносостоянии и проводящий полимер находят широкое применение в оптоэлектронике. В работе [14] были получены нанокompозиты с TiO_2 ($D_{\text{ч}}$ – 21 нм) на основе матрицы полифениленвинилена (ПФВ) из общего растворителя (CHCl_3). Для синтеза нанокompозитов использовали промышленный TiO_2 (Degussa P25) на 70% состоящий из кристаллической фазы анатаз. Другим примером [15] является синтез органо-неорганических гибридных систем на основе матрицы полианилина (ПАНИ) и частиц TiO_2 ($d_{\text{кр}}$ – 9 нм) с массовым содержанием 17, 18, 30 и 39 мас. %. Синтез композитов проводили из

общего растворителя, в качестве прекурсора использовали изопропоксид титана.

Использование гидрофобных матриц для создания нанокомпозитов с TiO_2 является более сложной задачей. Введение наполнителей, термодинамически несовместимых с полимерной матрицей, может сопровождаться образованием больших агрегатов, ухудшающих свойства конечного нанокомпозита. Авторы работы [16] столкнулись с проблемой агрегации частиц TiO_2 при синтезе композита на основе матрицы ПВХ из общего растворителя. При формировании пленочных композитов использовали частицы TiO_2 (Degussa P25) размером 21 нм. Результаты фотокаталитических исследований композитов на основе ПВХ свидетельствовали о влиянии размера частиц наполнителя на скорость фотодеградации полимерной матрицы. Было показано, что образование агрегатов TiO_2 , конечный размер которых составил 0,1-0,5 мкм, сильно уменьшает скорость фотодеградации ПВХ в сравнении с композитами, размер частиц TiO_2 в которых лежит в нанодиапозоне. С проблемой агрегации неорганических частиц столкнулись в работе [17], где средний размер частиц TiO_2 в матрице полиамида-6 составлял 0,8 - 1,8 мкм при содержании TiO_2 в полимере 10 и 20 мас. %. Это приводило к уменьшению фотокаталитической активности TiO_2 и как следствие, оказывало влияние на эффективность фотодеградации полиамида-6.

Проблему агрегации можно преодолеть с помощью модификации частиц TiO_2 , либо полимерной матрицы, а также добавления в систему различных стабилизаторов. Модифицировать поверхность неорганического компонента можно с помощью поверхностно-активных веществ и связующих агентов путем адсорбции или ковалентного связывания последних на поверхности неорганических частиц.

В работе [18] предложены методы получения композитов с различным содержанием TiO_2 (0,25; 0,5; 1; 2; 5; 10 и 13 мас.%) на основе

сополимера этилен-винилового спирта и ПП (0,5; 1; 2; 5 мас.%) путем **смешения расплава** с частицами TiO_2 . Для формирования композитов на основе ПП использовали привитой сополимер ПП с малеиновым ангидридом, последний выступал в качестве связующего агента для стабилизации частиц TiO_2 в полимерной матрице и предотвращения их возможной агрегации. Результатом модификации полимера являлось получение гибридных композитов, содержащих частицы TiO_2 , размер которых составил ~ 10 нм (кристаллическая модификация анатаз).

Нанокompозиты с сильным химическим взаимодействием между полимерной матрицей и неорганическим компонентом

Для того чтобы улучшить совместимость между неорганическим материалом и полимерной матрицей и предотвратить агрегацию частиц, используют метод **химической модификации поверхности неорганического компонента**. В качестве модификаторов частиц TiO_2 часто используют различные силановые агенты [19-20], которые способны химически связываться с их поверхностью (рисунок 1), в то время как наличие в их молекулах гидрофобных радикалов улучшает совместимость неорганических частиц с полимерной матрицей.

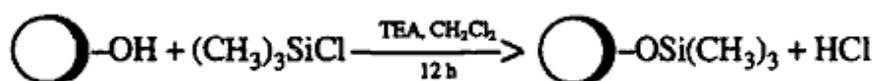


Рис. 1. Схема модификации поверхности TiO_2 силановым агентом.

Один из способов формирования органо-неорганических гибридных систем заключается в полимеризации мономера на поверхности частиц TiO_2 (при наличии или отсутствии модификаторов).

В работах [21-22] описан метод получения нанокompозитов путем полимеризации стирола, химически связанного с поверхностью модифицированных частиц TiO_2 . Содержание частиц TiO_2 в композитах на

основе полистирола варьировали от 0,5 до 2,0 мас. %. Авторы работы [23] путем проведения полимеризации метилметакрилата получили композиты со структурой, подобной ореху, когда ядро из модифицированных частиц TiO_2 ($D_{\text{ч}} - 260$ нм) заключено в “скорлупу” из полиметилметакрилата.

Итак, с помощью химической модификации поверхности частиц TiO_2 можно решить вопрос, связанный с термодинамической несовместимостью компонент, входящих в состав нанокомпозита. Использование данного метода дает возможность предотвратить процесс агрегации частиц и получить полимерные нанокомпозиты с высоким уровнем дисперсности неорганического компонента.

В последнее время очень популярны фотоэлектрохимические системы с электродами из полупроводящих материалов, сенсibilизированных красителем. Сенсibilизация полупроводника (TiO_2) красителем позволяет расширить фотоэлектрическую чувствительность в область более длинных волн и применяется для эффективного разделения фотогенерированных носителей зарядов. Простота и универсальность в проектировании и синтезе органических фотосенсibilизаторов позволяет конструировать солнечные батареи на их основе [24-25], использующие гибридные системы на основе полипиррола, полученного полимеризацией мономера в объеме мезопористого TiO_2 ($d_{\text{кр}} - 20$ нм), сенсibilизированного молекулами комплекса рутения ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Нанокомпозиты с TiO_2 , сенсibilизированным красителем, применяемые в оптоэлектронике должны обладать низким уровнем рассеяния. В качестве полимерной основы при создании таких композитов возможно использование поли-3-гидрокси-2,3-диметилакриловой кислоты (ПДАК) [26], в объем которой вводили частицы TiO_2 ($D_{\text{ч}} - 10-15$ нм), модифицированные красителем. Частицы

TiO₂ были получены гидролизом оксид-динитрата титана TiO(NO₃)₂ в сильноокислой среде.

Анализ рассмотренных работ позволяет сделать вывод, что для создания гибридных органо-неорганических композитов с высоким уровнем дисперсности неорганического компонента (TiO₂) приходится решать проблемы, связанные с совместимостью компонент и стабилизацией наночастиц наполнителя в полимерной матрице. В связи с ограниченным кругом гидрофильных полимеров, способных к формированию композитов с TiO₂ без стабилизаторов, основными подходами к получению гибридных композитов являются использование модифицирующих добавок, ПАВов, а также проведение сложных химических реакций на поверхности наночастиц неорганического наполнителя. Следует добавить, что данные способы получения нанокомпозитов с TiO₂ трудоемки, связаны с образованием побочных продуктов и дополнительной очисткой. При этом вследствие отличий в химической природе полимеров, для каждого из них требуется индивидуальный подход в выборе модифицирующей добавки и способа стабилизации. В этой связи приобретают актуальность исследования, направленные на преодоление перечисленных трудностей и поиск новых подходов к созданию гибридных композитов на основе широкого круга полимеров, включая гидрофобные.

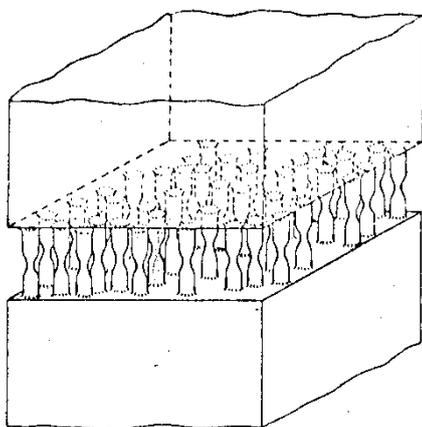
1.2. Крейзинг полимеров в жидких средах как метод получения пористых полимерных матриц

Для создания полимерных нанокомпозитов перспективным представляется принципиально иной подход, предусматривающий предварительное создание нанопористой полимерной матрицы с последующим или одновременным заполнением ее вторым компонентом. Для этого достаточно давно велись эксперименты по использованию

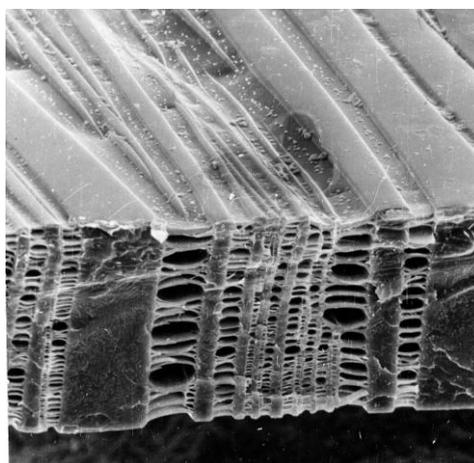
одного из фундаментальных свойств полимерных систем – крейзинга. Явление крейзинга возникает при деформировании твердых тел в адсорбционно-активных жидких средах (ААС), хорошо смачивающих полимер, т.е. эффективно понижающих его поверхностную энергию.

1.2.1. Классический крейзинг

Наиболее изучена деформация аморфных стеклообразных полимеров по механизму классического крейзинга. В случае полимеров такая деформация сопровождается уникальными структурными перестройками, использование которых несет в себе существенный прикладной потенциал. Многочисленные исследования [27-28] структуры крейзованных полимеров свидетельствуют о том, что в результате крейзинга неупорядоченный аморфный полимер самодиспергируется в упорядоченную регулярную структуру - мельчайшие нанометровые агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные пустотами примерно такого же размера (рис. 2) [29].



а



б

Рис. 2. а) Схематическое изображение структуры крейза. Ось растяжения вертикальна; б) сканирующая электронная микрофотография образца стеклообразного полимера (ПЭТФ), деформированного в ААС на 100%. Ось растяжения горизонтальна [29].

Хорошо видно, что при деформировании по механизму крейзинга ориентационное превращение полимера осуществляется внутри фибриллярных агрегатов, соединяющих участки исходного аморфного неориентированного полимера.

Рассмотрим подробнее механизм структурных перестроек, сопровождающих деформацию полимеров в жидких средах. На рис. 3. схематически представлена общая картина крейзинга полимерной пленки в жидкой среде. Как следует из приведенных данных рисунка, на первых этапах растяжения на поверхности полимера происходит зарождение крейзов (зон, имеющих фибриллярно-пористую структуру) – область I на кривой растяжения (до предела текучести) [30-31].

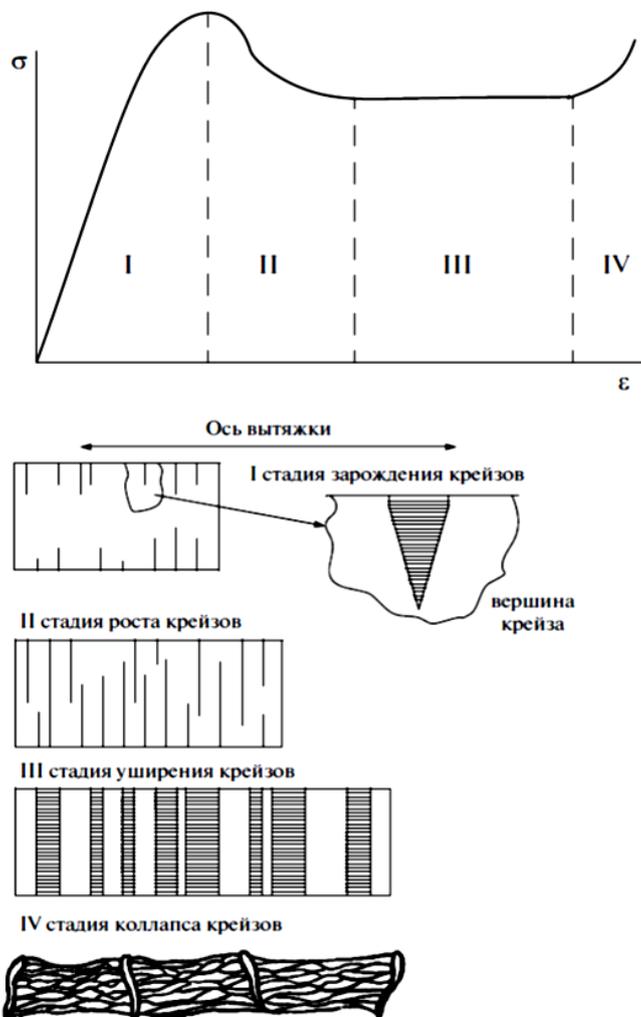


Рис. 3. Кривая растяжения стеклообразного полимера в ААС и схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера: I – область инициирования крейзов, II – область роста крейзов, III – область уширения крейзов, IV- область коллапса фибриллярно-пористой структуры [30-33].

Зародившиеся крейзы при дальнейшей деформации растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (доли микрона) ширину – стадия роста крейзов [30-31]. Процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут поперечное сечение образца (область II на кривые растяжения). Этому моменту соответствует выход кривой на плато. Затем начинается следующая стадия крейзинга – уширение, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения (область III на кривой растяжения) [32]. Очевидно, что при этом происходит основное превращение полимера в ориентированное (фибриллизованное) нанопористое состояние. При крейзинге полимера в ААС существует еще одна стадия. Вероятно, что при уширении крейзов непрерывно увеличиваются пористость и удельная поверхность полимера. Данный процесс не может продолжаться слишком долго, и система находит способ сбросить избыточную площадь поверхности. После перехода значительной части полимера в ориентированное фибриллизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры [33] (рис. 3). Для этой стадии характерно заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого полимера, сопровождающееся снижением его пористости, уменьшением среднего размера пор и удельной поверхности. Даная стадия зависит от величины естественной вытяжки полимера, а также от свойств ААС и геометрии деформируемого образца. Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот, реализующихся при крейзинге полимера в ААС, составляют 1–10 нм [34].

1.2.2. Делокализованный крейзинг

Помимо описанного выше классического крейзинга, для которого удается четко наблюдать отдельные стадии развития крейзов, существует

еще один вид деформации полимеров в ААС – делокализованный крейзинг [35-36]. Если классический (локализованный) крейзинг более характерен для аморфных стеклообразных полимеров, то делокализованный крейзинг – только для кристаллических полимеров. В результате развития деформации по механизму делокализованного крейзинга в полимере также возникает нанопористая структура, но несколько иным способом. При деформировании кристаллических полимеров в физически-активных жидких средах по механизму делокализованного крейзинга с использованием тех же методов исследования не удастся наблюдать отдельных крейзов (рис. 4, а). Делокализованный крейзинг реализуется путем развития пористости одновременно во всех аморфных прослойках кристаллического полимера [37-38]. Необходимое условие для реализации делокализованного крейзинга – максимальная структурная неоднородность полимера на микроуровне, которая характерна для всех кристаллических полимеров, представляющих собой двухфазные системы, состоящих из мелких кристаллитов (~10 нм), и аморфной фазы между ними. Возможно, что при данном виде деформации происходит уширение аморфных областей по всему объему одновременно.

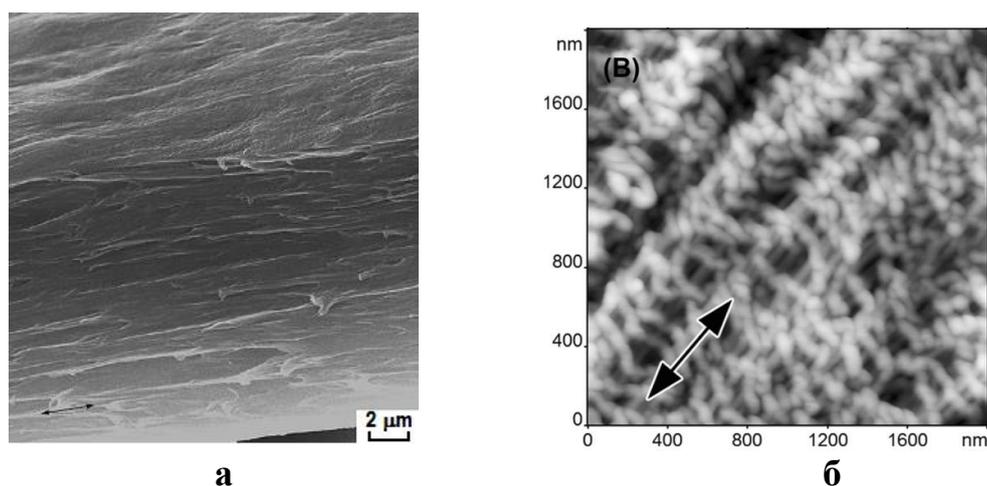


Рис. 4. а) Микрофотография скола ПЭВП, деформированного в ААС на 200% по механизму делокализованного крейзинга; б) АСМ-изображение поверхности пленки ПЭВП, растянутой на 200% в водно-этанольном растворе (стрелка указывает направление вытяжки полимера) [39].

В работах [39-40] с помощью специально разработанной методики и метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) удалось исследовать нативную структуру полимера (образовавшуюся сразу после деформации, когда полимер содержит стабилизирующую ААС и в условиях, исключающих усадку деформированного образца). С помощью метода АСМ можно исследовать объекты непосредственно в жидкой среде, что позволяет сохранить “нативную” структуру деформированных полимеров, то есть в присутствии адсорбционно-активной жидкости. На АСМ-изображении (рис. 4, б) прослеживается “нативная” структура ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга: четко видны ламели, ориентированные в основном перпендикулярно оси вытяжки. Между ламелями находятся фибриллы, ориентированные строго вдоль оси вытяжки. Развитие пористости происходит одновременно во всем объеме полимера, и на всех этапах деформации полимер представляет собой однородный нанопористый материал.

С помощью метода жидкостной проницаемости были определены количественные характеристики параметров пористой структуры полимерных матриц (пористость, диаметр пор и фибрилл) в зависимости от степени вытяжки в н-пропаноле (рис. 5) [41].

Представленные данные свидетельствуют об эволюции пористой структуры при деформировании ПП по механизму классического и делокализованного крейзинга. При классическом крейзинге начальному этапу растяжения полимера в ААС соответствует возникновение, рост и уширение крейзов, что обуславливает возрастание пористости образцов. Уменьшение величины пористости образцов (рис. 5а, кривая 1) свидетельствует о коллапсе фибриллярно-пористой структуры.

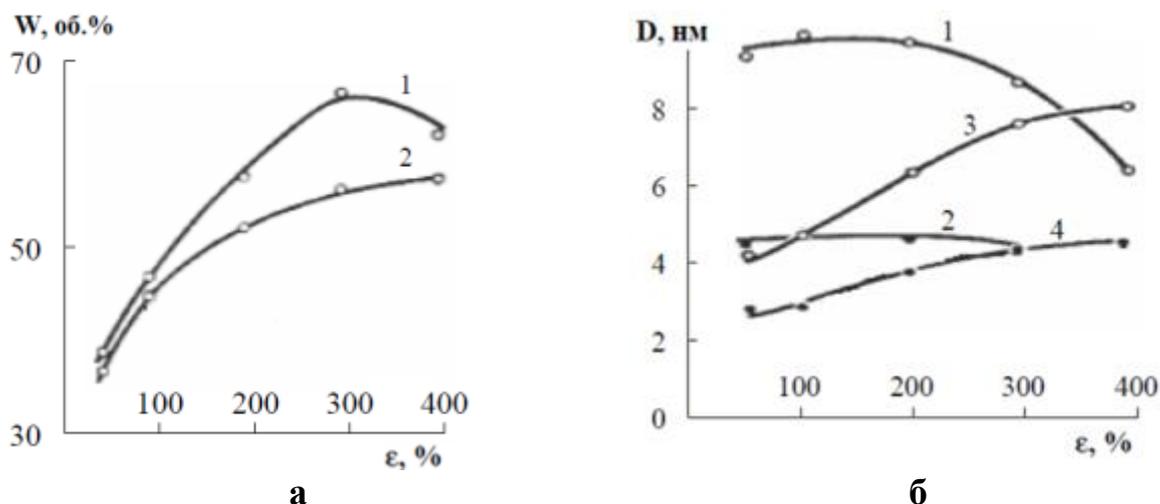


Рис. 5. а) Зависимости пористости пленок полипропилена, деформированного по механизму классического (1) и делокализованного (2) крейзинга; б) зависимости среднего эффективного диаметра пор (1, 2) и фибрилл (3, 4) от степени вытяжки в *n*-пропаноле [41].

При делокализованном крейзинге на начальном этапе количество пор в ПП значительно выше, однако размеры пор и пористость имеют меньшие значения. При достижении определенной степени деформации (>200%) большое число мелких пор начинает сливаться друг с другом, средние эффективные диаметры и размеры фибрилл увеличиваются (рис. 5б, кривая 4).

Таким образом, общей особенностью структуры крейзованных полимеров, образующейся при вытяжке по механизму классического или делокализованного крейзинга, является формирование системы ориентированных фибрилл и разделяющих их пустот, размер которых составляет 2–20 нм. Общая пористость при этом может достигать 60%, а удельная поверхность фибриллизованного полимера более 100 м²/г. Размеры пор и фибрилл в крейзах можно регулировать, изменяя степень вытяжки полимера, природу ААС, температурно-силовые режимы вытяжки, степень предварительной ориентации и структуру исходного полимера.

Как было сказано ранее, возникновение уникальной фибриллярно-пористой структуры при крейзинге происходит при непрерывном заполнении окружающей жидкостью, в которой осуществляется деформация полимера [33]. Следовательно, если вытяжка полимера проводится в ААС, содержащей низко- или высокомолекулярное вещество, то данная добавка будет вовлекаться в его пористую структуру. Данная особенность крейзинга полимеров в ААС может быть использована для разработки нового метода получения широкого круга полимерных нанокомпозитов.

1.3. Особенности формирования нанокомпозитов на основе полимерных матриц, полученных методом крейзинга

Формирование пористой структуры полимеров в результате крейзинга открывает большие возможности создания на их основе разнообразных композиционных материалов как с органическим, так и с неорганическим наполнителем.

Необходимым условием для этого является низкая температура плавления низкомолекулярного компонента или его растворимость в ААС. Последующее охлаждение или испарение растворителя могут приводить к кристаллизации *in situ* низкомолекулярного компонента в высокодисперсном состоянии. Данный способ предусматривает прямое введение низкомолекулярных веществ в объем крейзов в процессе вытяжки полимера и обычно называется прямым способом введения.

В работе [42] для придания негорючести полиэфирному волокну проводили его деформацию по механизму крейзинга в растворе, содержащем антипирен (амид фосфоновой кислоты), после чего подвергали термофиксации при 120°C. Для полученных волокон были проведены испытания по определению кислородного индекса и механических показателей (прочности). Простое растяжение волокна

ПЭТФ в растворе антипирена позволяет повысить его кислородный индекс до значений более 40 (у исходного полимера кислородный индекс 19). В то же время прочность таких волокон остается на вполне приемлемом уровне, снижаясь не более чем на 25%.

С использованием явления крейзинга могут быть получены накомпозиаты не только с низко- но и с высокомолекулярными соединениями [38]. В работах [43-44] полимерные пленки (ПЭВП и ПЭТФ) подвергали крейзингу, в процессе которого в развивающуюся нанопористую структуру вводили мономеры (ацетилен и анилин). Последующая *in situ* полимеризация введенных мономеров и допирование полученных продуктов, позволило синтезировать ряд накомпозиатов, которые успешно сочетают в себе прекрасную электропроводность, свойственную полиацетилену и полианилину, с высокими механическими показателями, характерными для ПЭВП и ПЭТФ.

Явление крейзинга можно использовать для создания новых видов полимерных композиатов, способных воздействовать на окружающую среду. Так, в работе [45] в волокна ПЭТФ путем крейзинга вводили бактерицидные вещества катомин и алтозан, в которых активным бактерицидным компонентом являлся алкилдиметилбензиламмоний хлорид. Бицидность волокон исследовали с помощью микробиологических испытаний.

Существует достаточно большое количество веществ (металлы, многие их соли и оксиды), которые невозможно ввести в полимер прямым способом крейзинга. В связи с этим был разработан метод получения накомпозиатов путем химической реакции соответствующих прекурсоров непосредственно в полимерной матрице (*in situ*). Этот метод введения низкомолекулярного вещества называют непрямым способом введения. Такой подход позволяет решить несколько проблем: стабилизации нанофазы и смешения термодинамически несовместимых

компонент на наноуровне. Известно несколько способов введения исходных реагентов в пористую структуру полимера и проведения химической реакции *in situ*. К *первому* относится введение одного из реагентов в процессе растяжения полимера с последующей обработкой вторым реагентом [46-48]; *второй* – это доставка реагентов внутрь полимерной матрицы методом противоточной диффузии и проведение химической реакции в области смешения потоков [49-52]; *и третий* – это электрохимический метод введения [53].

В работе [54] впервые была осуществлена химическая реакция в структуре крейзованного полимера, с этой целью пленку ПЭТФ растягивали в 45% водно-спиртовом растворе иодида калия KI. В результате такой вытяжки удалось ввести в полимер 25 мас. % KI. Затем полученную пленку обрабатывали водно-спиртовым раствором AgNO₃ до получения кристаллов AgI. Полученный образец выдерживали в растворе стандартного фотопроявителя, чтобы разложить AgI до металлического серебра. Особенностью данного процесса являлась постепенная полная разориентация низкомолекулярного компонента при проведении реакций *in situ*. На первой стадии KI кристаллизовался с образованием хорошей текстуры, в отличие от иодида серебра на второй стадии процесса, который был ориентирован очень слабо, и серебра, выделяющегося на последней стадии, которое было абсолютно изотропно. Рассмотренный метод имеет ограниченные возможности с точки зрения заполнения объема крейза низкомолекулярным компонентом. С увеличением концентрации раствора неорганического вещества возрастает его содержание в полимере после удаления растворителя. Однако даже для очень хорошо растворимых веществ максимальное количество неорганического компонента не превышает 30-50 мас. % относительно массы исходной матрицы, и большая часть структуры крейза оказывается незанятой низкомолекулярным веществом.

Известно, что величина пористости, развивающаяся в полимере в процессе его вытяжки в ААС, может быть очень высокой. Для того чтобы добиться высоких степеней заполнения пористой структуры, используют метод противоточной диффузии. Для этого крейзованную пористую полимерную матрицу (пленку, имеющую сквозную пористость) помещают между растворами реагентов в качестве разделительной мембраны. В этом случае реагенты диффундируют внутрь полимера навстречу друг другу, и процессы образования и накопления продуктов реакции протекают в порах полимера. С помощью данного метода в крейзованную структуру полимера вводили различные металлы (Ni, Cu, Co, Ag) [50-52, 55-56], их оксиды (CuO, Cu₂O) и соли (AgCl) [49]. Механизм образования новой фазы в пористых крейзованных полимерах в случае введения реагентов методом противоточной диффузии показан на примере образования никеля [50-52, 56], где частицы новой фазы образуются на стенках пор и на поверхности фибрилл. На начальных стадиях происходит образование зародышей - центров кристаллизации, затем происходит их рост. Величина максимального содержания новой фазы зависит от условий проведения реакции восстановления, концентрации исходных реагентов и параметров пористой структуры исходной мембраны. В работах было показано [50-52, 56], что содержание металла возрастает симбатно с увеличением эффективной объемной пористости матрицы. Поэтому можно говорить о том, что величина объемной пористости полимера во многом определяет максимально возможное количество низкомолекулярного компонента, которое можно ввести в полимер при определенных внешних условиях. Ширина реакционной области, где происходит образование нерастворимого вещества, уменьшается с понижением скорости диффузии реагентов и увеличением скорости химической реакции между ними. Отметим, что предложенная теория применима только на начальных стадиях процесса образования новой фазы, так как со временем в полимере

образуется запирающий слой, состоящий из продуктов реакции, практически не проницаемый для потоков реагентов. Следует отметить, что характер распределения неорганического наполнителя может быть различным (как по всему объему, так и в слое, расположенном в средней части образца или ближе к одной из поверхностей мембраны). Дисперсность образующихся наночастиц металла (никеля) можно варьировать от нескольких до ста нанометров. Размер кристаллитов, прежде всего, определяется размером пор, природой полимерной матрицы и кристаллизующегося вещества, концентрацией реагентов. Показано, что размер кристаллита никеля совпадает со средним размером пор матрицы.

Часто кристаллиты агрегируют в более крупные частицы. Например, диаметр кристаллитов AgCl в работе [57-58] оказался существенно больше среднего диаметра пор полимерных матриц. По-видимому, в процессе выделения низкомолекулярной фазы фибриллярно-пористая структура эволюционирует, и образующиеся кристаллы AgCl раздвигают гибкие полимерные фибриллы. Несмотря на то, что частицы агрегируют в более крупные образования, их размеры тем не менее значительно меньше размеров частиц, образующихся при проведении реакции в растворе, а не в объеме пор. Таким образом, метод противоточной диффузии позволяет вводить большое количество низкомолекулярного вещества внутрь полимерной мембраны, контролировать степень его дисперсности, при этом расположение образующихся частиц новой фазы в матрице можно широко варьировать от практически равномерного по всей толщине полимера до узкого плотного слоя.

При электрохимическом способе введения частиц новой фазы [53] предварительно полученную пористую полимерную мембрану помещали на графитовый катод в электрохимической ячейке, которая была заполнена раствором соли вводимого металла. Так как катод был покрыт тонкой пористой пленкой, металл осаждался в объеме полимерной матрицы.

Количество осажденного металла варьировали, изменяя время электрохимического восстановления металла и пористость исходной полимерной матрицы. Размер кристаллитов, оцененный из рентгеновских данных, составил 12-20 нм. Отличительной особенностью данного метода введения является то, что существует возможность достичь большей степени заполнения пористой матрицы металлом.

Использование в качестве ААС соединений, имеющих функциональные группы, открывает широкие возможности для последующей химической модификации пористых полимерных материалов. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют жидкости, которые являются одновременно и крейзующим агентом, и прекурсором для получения соединений с необходимым набором физико-химических свойств. В качестве таких сред в работе [59-60] были использованы сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (ПЭОС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Результаты исследований показали, что ТЭОС и ПЭОС являются хорошими ААС. Образующийся в результате гидролиза прекурсора в порах полимерных матриц (ПП, ПЭТФ) SiO_2 предотвращает усадку полимеров, и после снятия напряжения образцы сохраняют геометрические размеры. Было обнаружено, что в нанопорах кинетика гидролиза резко отличается от аналогичного процесса в среде растворителя в свободном объеме. Следует отметить, что в порах исследованных полимерных матриц (ПП, ПЭТФ) степень гидролиза прекурсоров (ТЭОС и ПЭОС) могла достигать 100 %. Полученный композит представляет собой плотный материал, практически не имеющий сквозных пор.

Использование жидкостей, имеющих функциональные группы и одновременно являющимися ААС, оказалось эффективным способом визуализации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзообразования. Превращение жидкой ААС в твердое

вещество непосредственно в порах полимера позволяет эффективно стабилизировать высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру крейзов. Поскольку поры крейзованного полимера являются взаимопроникающими, можно предположить, что в этом случае в полимере формируется непрерывная фаза второго компонента, и структура подобного композита выглядит как две взаимопроникающие сетки: полимерная, состоящая из ориентированных полимерных фибрилл, и неорганическая силикатная фаза. После выжигания из композита полимерной матрицы остаток кремнезема повторяет исходную структуру композита, сформированную на стадии крейзинга, такие пластины SiO_2 обладают хорошей пористостью. С увеличением концентрации ПЭОС возрастает средний диаметр частиц кремнезема.

Из приведенных выше литературных данных следует, что использование реакционно-способных этоксисилоксанов в качестве ААС в процессе крейзинга различных полимеров и проведение реакции их гидролитической поликонденсации непосредственно в порах матрицы позволяет получать композиционные материалы с содержанием кремнезема в достаточно широком интервале (от 5 до 36 мас. %). Морфология полученных композитов определяется структурой крейзованной полимерной матрицы, природой и концентрацией используемого прекурсора, условиями проведения реакции гидролитической поликонденсации. Показана возможность получения гибридных композитов с различным распределением второго компонента в полимерной матрице: от дискретных наночастиц до структуры взаимопроникающих сеток.

Проведенный литературный обзор показал, что синтез новой фазы в крейзованной пористой матрице позволяет получать нанокompозиты с различной степенью дисперсности. Преимуществом данного метода является возможность смешения термодинамически несовместимых

компонентов без использования модифицирующих и стабилизирующих добавок. Вытяжка полимерных матриц в ААС “доставляет” в объем полимера разнообразные молекулярные вещества и позволяет проводить химические реакции внутри крейзов. Изменяя условия деформации можно получить композиты с разным содержанием наполнителя и различным распределением (непрерывное и дискретное) в пористой полимерной матрице.

В настоящей работе предлагается использовать явление крейзинга для создания органо-неорганических нанокомпозитов на основе полимерных матриц и неорганических оксидов – TiO_2 и ZnO . Преимущество данного метода получения композитов по сравнению с традиционным смешением заключается в возможности добиться взаимного диспергирования компонентов на наноуровне без применения дополнительных модифицирующих и связующих добавок.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования.

В качестве полимерных матриц использовали промышленные пленки аморфно-кристаллических полимеров – экструдированного ПЭВП толщиной 75 мкм, $M_w=2 \times 10^5$, степень кристалличности 60 %; изотактического ПП толщиной 130 мкм, $M_w=3 \times 10^5$, степень кристалличности 54% (НПП); отожженный ПП, полученный отжигом исходной пленки при 140°C в течение 2 час (ОПП).

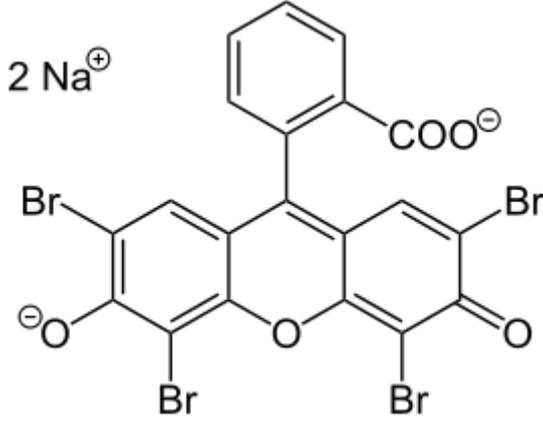
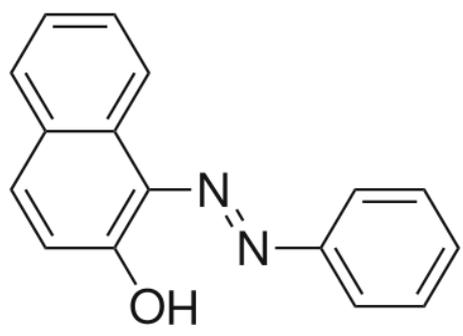
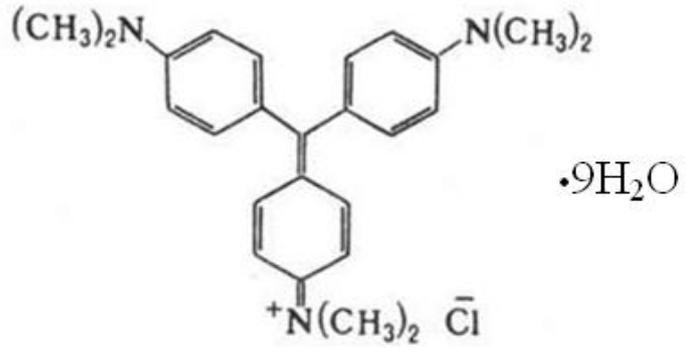
Для синтеза TiO_2 в порах полимерной матрицы в качестве прекурсора использовали $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (ИПТi), плотность $0,96 \text{ г/см}^3$, $M=284,2$, фирма «Aldrich»,

Для синтеза ZnO в порах полимерной матрицы в качестве реагентов использовали спиртовые и водные растворы ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» и гидроксида натрия (NaOH) марки «чда».

Для исследования сорбционных свойств полимерных матриц и нанокompозитов использовали следующие красители – эозин Y (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, марка «чда»), судан IV (2-метилбензол(1-азо-1')-3'-метилбензол(4'-азо-1'')-2''-нафтол, марка «чда»). Для исследования фотокаталитической активности полученного мезопористого диоксида титана использовали краситель кристаллический фиолетовый (марка «чда»).

В таблице 1 приведены структурные формулы используемых в работе красителей.

Таблица 1.

Название красителя	Формула красителя	Молекулярная масса красителя
Эозин Y		648
судан IV		380
Кристаллический фиолетовый		570

2.2. Методы исследования.

Определение пористости полимеров, деформированных в ААС

Пористость полимера, деформированного в ААС, определяли путем измерения приращения объема образца в процессе вытяжки. С помощью

оптиметра ИЗВ-2 и проектора с десятикратным увеличением измеряли геометрические размеры пленок ПП и ПЭВП, деформированных до определенной степени вытяжки и закрепленных в зажиме. Общая пористость рассчитывалась по формуле:

$$W = (V_t - V_0) / V_t, \quad (1)$$

где V_0 - исходный объем образца,

V_t - объем образца после вытяжки.

Измерения проводили не менее чем на 5 образцах. Среднеквадратичная ошибка при определении пористости составляла не более 3%.

Содержание неорганической нанофазы в композитах определяли двумя методами: *весовым* и *термогравиметрическим*.

Весовой (гравиметрический) метод

Количество введенного низкомолекулярного компонента в полимерную матрицу определяли по изменению массы исходной пленки (массу наполненных полимерных пленок сравнивали с массой исходных пористых полимерных образцов той же площади). Привес наполнителя рассчитывали по формуле

$$q = \frac{m - m_0}{m} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m – масса наполненного образца, m_0 – масса незаполненной пористой полимерной матрицы.

Измерения проводили не менее чем на 5 образцах. Относительная погрешность определения содержания низкомолекулярного компонента составила 10 – 15%.

Термогравиметрический метод

Количество неорганического компонента, введенного в полимерную матрицу, контролировали по массе сухого остатка, образовавшегося после

выжигания органической составляющей композита в условиях нагрева в атмосфере воздуха от 25 до 600 °С.

Процессы термоокислительной деструкции образцов изучали методом термогравиметрии в динамическом режиме в температурном интервале 25–600 °С. Термогравиметрические исследования проводили с помощью термоанализатора TA4000 фирмы Mettler с использованием приставки TG50. Скорость нагревания составляла 10, 20 град/мин.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические свойства полимеров и композитов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler TA 4000 с низкотемпературной ячейкой «DSC-30». Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Степень кристалличности полимера вычисляли с помощью уравнения:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\chi=100\%}} \cdot 100\% , \quad (3)$$

где ΔH - экспериментально определенная теплота плавления полимера, $\Delta H_{\chi=100\%}$ теплота плавления идеального кристалла, которая составляет 293 Дж/г для ПЭВП, 190 Дж/г для ПП.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенографический анализ образцов проводили на приборе ДРОН-3М с излучением CuK_α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Отнесение рефлексов на дифрактограмме было выполнено с использованием базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS-ICDD Database]. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера.

$$\bar{d}_{\text{крист}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где $k=1$ – коэффициент, зависящий от формы кристалла, λ – длина рентгеновского излучения, β – полуширина пика на полувысоте, исправленная с учетом инструментальных искажений ($\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_0^2}$, где β_{exp} и β_0 – экспериментальная и инструментальная полуширины дифракционных максимумов соответственно), θ – брэгговский угол отражения в максимуме интенсивности. Относительная ошибка определения размера кристаллита составляла 10-15%.

Морфологию полимерных образцов изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе готовили образцы по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом с помощью напылительной установки Eiko IB-3. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA (Jeol, Japan) с энерго-дисперсионным микроанализатором Link ISIS (Oxford Instruments Microanalysis Group, England).

Растровая электронная микроскопия

При исследовании образцов на растровом электронном микроскопе готовили образцы по методике хрупкого разрушения в жидком азоте. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе микроскопа высокого разрешения Supra 50VP (LEO) и NVision 40, производства CarlZeiss (Германия).

Использование обоих методов (сканирующей и растровой электронной микроскопии) позволило получить информацию о структуре пористой полимерной матрицы, расположении частиц наполнителя в объеме полимера, о взаимной дисперсности компонентов.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Для просмотра образцов на просвечивающем электронном микроскопе готовили ультратонкие срезы алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом Reichert-Jung, Germany). Полученные срезы переносили на медные электронно-микроскопические сеточки с формваровым покрытием. Возможности просвечивающего микроскопа позволяли получить микродифракцию электронов с определенного участка образца и провести его элементный анализ.

Цифровая обработка электронно-микроскопических фотографий, определение диаметров частиц дисперсной фазы и построение кривых распределений по размерам были проведены при помощи программы Image J.

Оптическая микроскопия

Для просмотра образцов на оптическом микроскопе готовили срезы алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом Reichert-Jung, Germany). Оптико-микроскопические снимки композитов получали с использованием микроскопа Nikon eclipsw E 400 POL.

Инфракрасная спектроскопия

Химический состав объема образцов определяли методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания на приборах Specord M80 и PerkinElmerSpectrumOne (Perkin-Elmer, США, 2003). Съемку осуществляли в области $500-4000 \text{ см}^{-1}$. Для отнесения полос использовали стандартные таблицы.

УФ-спектроскопия

Анализ уровня рассеяния композитов и интенсивности полос поглощения молекул красителя проводили путем регистрации спектров в видимой области спектрофотометром Ultrospec 110 pro Amergham. Запись спектров проводили по однолучевой схеме. Для этого сначала регистрировали спектр пустой кюветы, который автоматически заносился

в память приборного компьютера. Затем регистрировали спектр образца в кювете. Результирующий спектр представлял собой разницу этих спектров. Для получения спектров мезопористого TiO_2 с красителем порошок TiO_2 смешивали с порошком KBr в пропорции 1:100. Полученную смесь прессовали под давлением 104 кг/см^2 .

Низкотемпературная адсорбция азота

Характеристики пористой структуры образцов определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на автоматическом поромере ASAP2000 (Micromeritics, США). Образцы предварительно вакуумировали при 60°C (полимерные композиты) или при 350°C (порошок TiO_2) в течение 3-4 час. Определение удельной поверхности (ВЕТ), распределение пор по размерам (ВН) проводили с использованием стандартного программного обеспечения прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 3. Получение, структура и свойства органо-неорганических нанокомпозитов, содержащих аморфный TiO_2

3.1. Методы синтеза органо-неорганических нанокомпозитов, содержащих аморфный TiO_2

Как показал анализ литературных данных, крейзинг полимеров в ААС является простым и наиболее универсальным методом создания нанокомпозитов, так как он может быть реализован для широкого круга аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров и не требует термодинамической совместимости полимерной матрицы и вводимого компонента. В связи с этим именно этот метод был выбран для получения органо-неорганических композитов, содержащих TiO_2 , на примере полимеров – ПЭВП, ПП.

Вводимый TiO_2 нерастворим в ААС, в которых можно осуществить деформирование полимеров по механизму крейзинга. В связи с этим прямое введение TiO_2 в полимерную матрицу осуществить невозможно. В настоящей работе использовали только не прямые методы введения, связанные с проведением реакций в нанопористой структуре крейзованного полимера [61-62]. Формирование полимерных композитов с нанофазой TiO_2 осуществляли путем проведения *in situ* реакции гидролитической поликонденсации тетраизопропоксититана – $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (ИПТi) (рис. 6) в присутствии воды в пористой структуре полимерных матриц, полученных методом крейзинга.

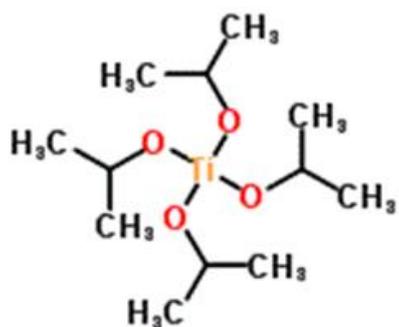


Рис. 6. Химическая формула используемого в работе прекурсора - тетраизопропоксититана (ИПТi).

В качестве исходных полимеров использовали НПП, деформированный по механизму классического крейзинга, ОПП и ПЭВП, деформированные по механизму делокализованного крейзинга. Для осуществления деформации ПП по механизму делокализованного крейзинга полимер предварительно отжигали при 140⁰С в течение 2-х часов, в результате чего увеличивалась его степень кристалличности и происходил переход смектической (промежуточной между аморфной и кристаллической) фазы в моноклинную кристаллическую модификацию. Степень деформирования полимеров (ϵ) составляла от 50 до 200%.

Следует отметить, что в данной работе в качестве ААС может выступать как сам прекурсор (ИПТi), в результате вытяжки в котором происходит развитие пористой структуры и полное заполнение пор крейзованной матрицы, так и смесь прекурсора с изопропанолом (ИПС), являющимся ААС жидкостью и хорошо смешивающимся с ИПТi в любых соотношениях. В связи с этим, для получения нанокмозитов с TiO₂ в полимерных матрицах было разработано 2 метода синтеза, различающихся по способу доставки реагентов в полимерную матрицу:

- 1) метод последовательных обработок крейзованной полимерной матрицы (введение прекурсора с последующим гидролизом):
 - а) прямой вытяжкой полимера в прекурсор;
 - б) пропиткой крейзованной полимерной матрицы в прекурсор;
- 2) метод противоточной диффузии.

Метод последовательных обработок

а) Введение прекурсора прямой вытяжкой проводили путем деформирования полимера в ИПТi, либо в растворе ИПТi в ИПС. Далее деформированный образец закрепляли в круговой рамке (для

предотвращения усадки) и переносили в емкость с водой (pH 3-4) для проведения гидролиза и формирования неорганической нанофазы в матрице крейзованного полимера. Молекулы воды, проникая в поры, взаимодействовали с ИПТі с образованием белого осадка – гидратированного TiO_2 .

б) При синтезе TiO_2 методом пропитки сначала осуществляли предварительную деформацию полимеров в физически активных жидких средах (для формирования пористой структуры) с последующим замещением на ИПТі. Деформацию ПП проводили в ИПС, а ПЭВП осуществляли в гептане, затем производили замену среды на ИПС, далее образец зажимали в круговую рамку и переносили в ИПТі, либо в раствор ИПТі в ИПС. Пропитку полимерной матрицы прекурсором проводили от 1 до 24 час. После замены ИПС на ИПТі, образец помещали в емкость с водой для гидролиза.

Для выяснения возможности введения дополнительных количеств TiO_2 в нанопористую структуру полимерной матрицы проводили их повторную обработку в ИПТі (предварительно промыв образец ИПС) с последующим перенесением в водную среду. Такой цикл при необходимости можно повторять неоднократно (многоцикловая обработка). Все манипуляции с образцами, проводили в круговой рамке для предотвращения усадки образца.

Метод противоточной диффузии

В методе противоточной диффузии пористую пленку крейзованного полимера располагали в качестве мембраны в диализной ячейке и заполняли объемы по разные стороны мембраны растворами компонентов, способных взаимодействовать друг с другом. Объем диализаторов был достаточно большим, чтобы концентрация реагентов в них практически не изменялась в течение всего процесса. Основным условием формирования

нанофазы TiO_2 в порах полимерной матрицы являлось равенство скоростей диффузии реагирующих компонентов (ИПТi и H_2O) в объем образца. Для синтеза TiO_2 методом противоточной диффузии в одну диализную ячейку помещали $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, в другую – смесь воды с ИПС, содержание воды в смеси составляло 1,2 %. Диффузия реагентов в полимерную матрицу сопровождалась реакцией гидролиза $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ с образованием TiO_2 (рис. 7). Время реакции составляло 1 сутки.

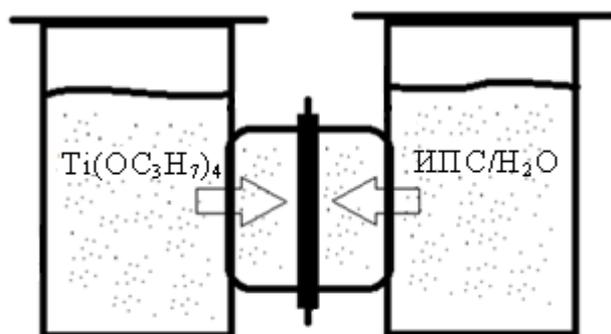


Рис. 7. Схема синтеза TiO_2 в полимерной матрице с методом противоточной диффузии.

Независимо от метода получения композитов, после синтеза неорганической фазы в полимерной матрице образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в круговой рамке до постоянного веса.

3.2. Структурно-морфологические исследования композитов с TiO_2

3.2.1. Фазовое состояние TiO_2 , сформированного в порах полимерной матрицы

Исследование композитов методом РФА

Как известно из литературных данных [3], при гидролизе алколюлятов титана происходит образование аморфного TiO_2 согласно результирующей реакции:



При термообработке на воздухе происходит переход TiO_2 из аморфного состояния в кристаллическое. В зависимости от условий проведения термической обработки и предыстории образца возможно образование различных кристаллических модификаций TiO_2 , известных как анатаз, рутил, брукит.

Так как формирование TiO_2 происходит в нанопорах полимерной матрицы, а не в свободном объеме, можно ожидать влияния размерного фактора, обусловленного ограниченным пространством пор полимерной матрицы (эффективный диаметр пор не превышает 10 нм) на процессы кристаллизации TiO_2 в полимере по сравнению с кристаллизационными процессами в свободном состоянии [63]. В связи с этим, в данной работе было проведено исследование способности аморфного TiO_2 к кристаллизации в порах полимерной матрицы. С этой целью проводили отжиг композитов на воздухе в широком температурном интервале. Скорость нагревания образцов составляла 10 град/мин.

На рис. 8 (а) представлены данные РФА крейзованного ОПП (1), исходного композита ОПП- TiO_2 (2) и после его термообработки при 400 (3), 550°C (4), когда полимерная матрица выжигается, и пленочный образец превращается в белое порошкообразное вещество. Как следует из рисунка (кривая 2), TiO_2 в матрице полимера находится в аморфном состоянии, поскольку рефлексы в области углов рассеяния $(2\theta) = 10\text{-}25^\circ$, присутствующие на дифрактограмме композита ОПП- TiO_2 , относятся к ОПП. Широкий рефлекс с максимумом $(2\theta) = 20^\circ$ на дифрактограммах образцов, обработанных при 400 и 550°C, принадлежит стеклянной подложке (рис. 8 (а), кривые 3 и 4).

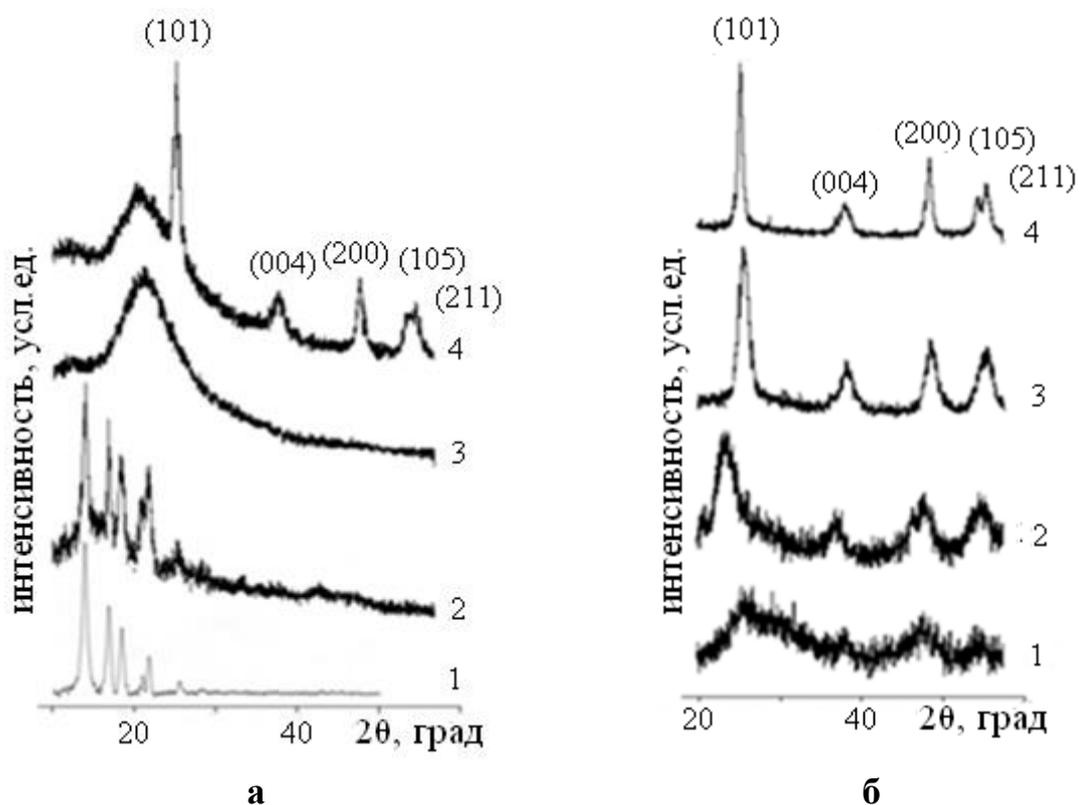


Рис. 8. а - Дифрактограммы рентгеновского рассеяния в больших углах крейзованного ОПП (1), исходного композита ОПП - TiO_2 (2), и термообработанного при 400 (3) и 550°C (4); б - рентгеновские дифрактограммы порошка TiO_2 , полученного в свободном состоянии: исходного (1), термообработанного при 100 (2), 400 (3) и 550°C (4).

Наличие на дифрактограмме (4, рис.8, а) рефлексов с максимумами ($2\theta,^\circ$) 25,3; 37,9; 48,4; 53,9, относящихся соответственно к кристаллографическим плоскостям (101), (004), (200) и (105), указывает на то, что белое вещество, оставшееся после выжигания полимерной матрицы при 550°C – TiO_2 в кристаллической модификации анатаз [64]. Размер кристаллитов TiO_2 , рассчитанный по формуле Шеррера из полуширины рефлекса $2\theta=25.2^\circ$ на дифрактограмме РФА (рис. 8, а) составляет 10 нм. Из данных рентгеновского рассеяния следует, что кристаллизация TiO_2 происходит лишь при полном выжигании органического компонента (полимерной матрицы) из композита при 550°C (рис. 8а, кривая 4).

Аналогичный эксперимент проводили с порошком TiO_2 , полученным в свободном состоянии. На рис. 8 (б) представлены данные РФА TiO_2 в свободном состоянии: исходного (1) и термообработанного при разных температурах (2-4). Кристаллизация TiO_2 в неограниченном объеме начинается уже при 100°C (2), при этом размер кристаллитов при увеличении температуры растет и составляет 12 нм при температуре обработки 550°C (4).

Таким образом, сравнительное исследование фазового состояния TiO_2 в композите ОПП- TiO_2 и порошкообразного TiO_2 позволяют заключить, что нанопористая полимерная матрица препятствует кристаллизации аморфного TiO_2 .

Термостимулированная усадка композитов в свободном состоянии

Дополнительную информацию о структуре полимер-неорганического композита можно получить при термомеханических испытаниях полимерных композитов на основе ОПП с содержанием TiO_2 40 мас. %. С этой целью определяли усадку образцов в направлении оси вытяжки при нагревании в интервале температур $20\text{--}180^\circ\text{C}$.

На рис. 9. показан внешний вид образцов ОПП- TiO_2 и крейзованного ОПП после обработки при различных температурах в свободном состоянии (образцы получены круговой рамке). Как видно, при комнатной температуре (после освобождения из круговой рамки) композит ОПП- TiO_2 сохраняет свою геометрию (окружность), в то время как ОПП сжимается вдоль оси вытяжки (эллипс). Увеличение температуры обработки до 185°C приводит к резкой усадке образца ОПП и к его плавлению ($T_{\text{пл}} \text{ ОПП} = 165^\circ\text{C}$). Геометрия композита ОПП- TiO_2 при этом существенно не меняется.

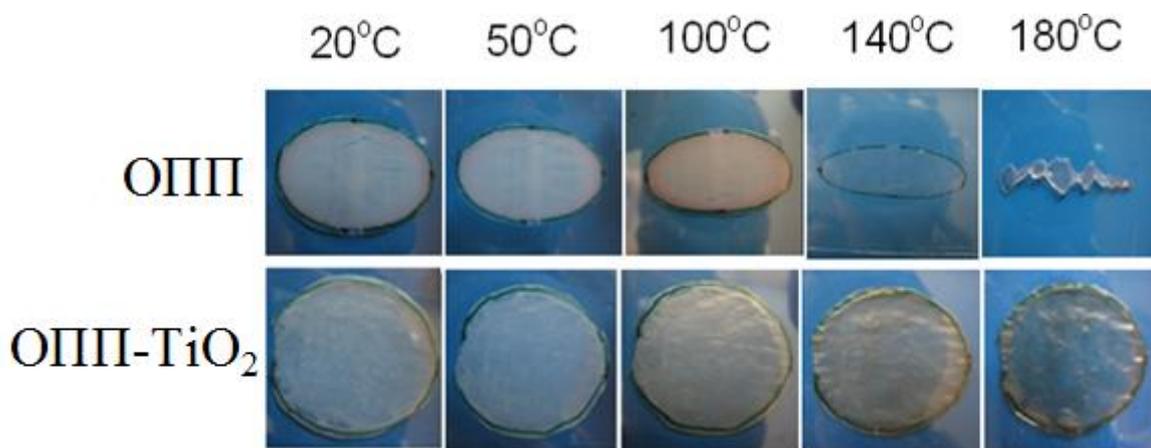


Рис. 9. Фотоснимки образца крейзованного ОПП и композита ОПП–TiO₂ после многостадийной термообработки в свободном состоянии (образцы деформированы в ИПС на 200% и высушены в рамке).

Выше $T_{пл}$ полимера образец ОПП–TiO₂ сохраняет свою форму, хотя по данным ДСК (рис. 10, кривая 2) ОПП в композите плавится, и его $T_{пл}$ не отличается от $T_{пл}$ исходного ОПП (рис. 10, кривая 1). Эндотермический эффект в температурной области до плавления полимера (кривая 2) обусловлен, как будет показано ниже, с удалением молекулярно-адсорбированной воды, связанной с TiO₂.

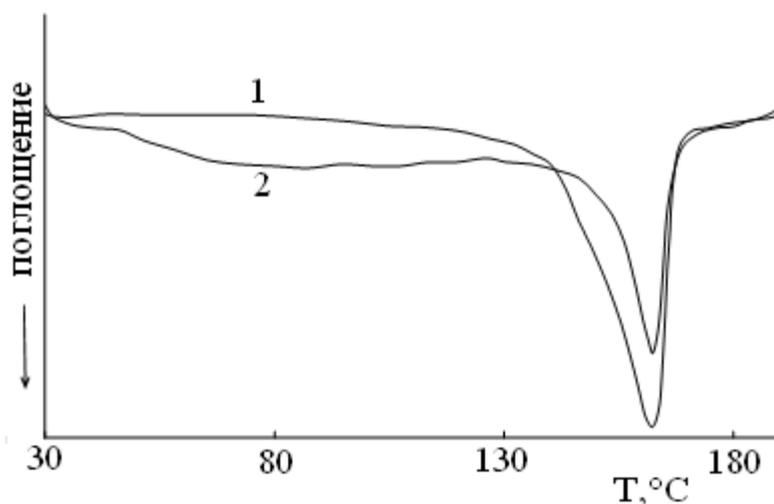


Рис. 10. Кривые ДСК пористой пленки ОПП (1), деформированной в изопропанол на 200%, и композита ОПП–TiO₂ (2). Скорость нагрева 10 °С/мин.

Данные результаты можно объяснить формированием непрерывной сетки аморфного TiO₂, заполняющего межфибрилярное пространство в крейзованном полимере и играющего роль некоего каркаса, обладающего

достаточной жесткостью для противодействия внутренним напряжениям, возникающим в композите при термостимулированной усадке.

На рисунке 11 представлены данные, характеризующие усадку образцов – деформированного ОПП (1) и нанокompозитов ОПП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 22 (2) и 40 мас. % (3) в направлении вдоль оси вытяжки в зависимости от температуры обработки. Как следует из рисунка, в ходе температурной обработки матрица ОПП (кривая 1) без наполнителя полностью теряет свою форму. Нагревание композита с меньшим содержанием неорганического компонента в полимере (22 мас. %) сопровождается заметной усадкой (кривая 2) в отличие от композита с 40 мас. % TiO_2 (кривая 3), который сохраняет свои геометрические параметры даже при температурах, превышающих $T_{\text{пл}}$ ПП. Такое поведение композита можно объяснить наличием непрерывной сетки, образующейся при содержании аморфного TiO_2 выше 22 мас. %.

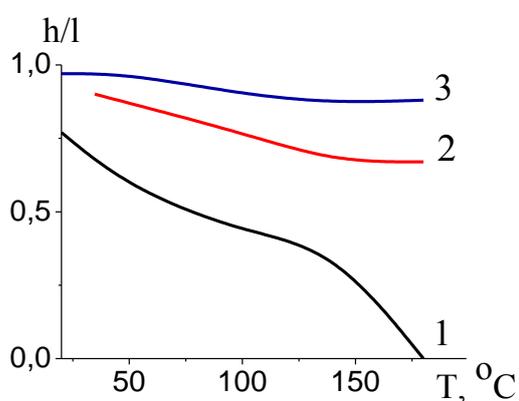


Рис. 11. Отношение поперечных размеров (h/l) образцов в зависимости от температуры обработки (T) в свободном состоянии: деформированного ОПП (1), композита ОПП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 22 (2) и 40 мас. % (3). Степень вытяжки полимера 200%.

Изменения в морфологии двух композитов с разным содержанием аморфного TiO_2 подтверждаются данными ПЭМ, которые свидетельствуют о достаточно однородной структуре композита ОПП- TiO_2 (содержание неорганического компонента – 40 мас. %) (рис. 12, а), в котором агрегаты наночастиц образуют непрерывную сетку, тогда как в композите с содержанием TiO_2 22 мас. % наблюдаются отдельные частицы (рис. 12, б).

Картина электронной дифракции (на вставке) характерна для аморфного состояния диоксида титана.

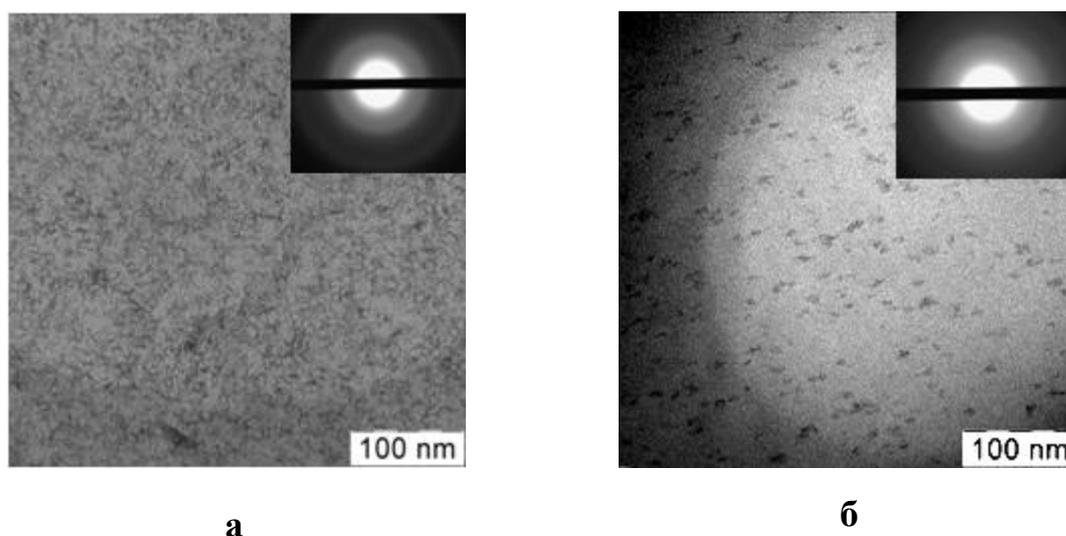


Рис. 12. ПЭМ-микрофотографии ультратонкого среза композита ОПП- TiO_2 с содержанием TiO_2 40 (а) и 22 мас. % (б). На вставке - микродифракционная картина ультратонкого среза пленки ОПП- TiO_2 .

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что аморфный TiO_2 при большом содержании в композите (40 мас. %) образует непрерывную сетку, достаточно плотно заполняющую межфибрилярное пространство в полимере и играющую роль каркаса, обладающего достаточной жесткостью для противодействия внутренним напряжениям, возникающим в деформированной полимерной матрице. Существование неорганического каркаса способствует сохранению формы композита ОПП- TiO_2 вплоть до температур, превышающих температуру плавления полимерной матрицы.

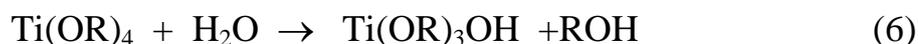
3.2.2. Исследование состава аморфного TiO_2 в полимерной матрице на примере композита ОПП- TiO_2

Поскольку в данной работе процесс образования неорганической фазы проводили непосредственно в нанопорах полимерной матрицы, возникает интерес в изучении фазового состава TiO_2 , синтезированного in

situ, с составом TiO_2 , полученного в свободном состоянии при аналогичных условиях синтеза.

Как было представлено в литературном обзоре, процесс формирования аморфного TiO_2 при гидролизе его алкоголятов (алкоксипроизводных) в определенных условиях (кислая среда, мольное отношение содержания молекул воды к алкоголяту титана в пределах единицы) может приводить к образованию в качестве промежуточного продукта полиоксоалкоголятов – неорганических макромолекул линейного строения, титановых оксополимеров [3].

Механизм формирования титановых оксополимеров включает две основные стадии – стадию гидролиза алкоголятов титана с замещением одной алкокси-группы на гидроксильную (уравнение 6) и последующую реакцию конденсации образующихся по реакции 6 молекул триалкоксигидроксида титана (уравнение 7), которые можно рассматривать в качестве мономерных единиц [3]:



Результирующая брутто-реакция образования полимерных оксоалкоголятов (оксоалкоксо-производных титана) может быть записана следующим образом:



При дальнейшем гидролизе полимерных оксоалкоголятов возможно образование полиоксогидроксо-производных титана. Результирующую реакцию синтеза соединений можно записать следующим образом:



Конденсация (с отщеплением молекул воды и спирта) мономерных звеньев $[\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O}]_n$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}]_n$, входящих в состав оксополимеров, приводит к локальному уплотнению аморфной структуры TiO_2 и образованию микрообластей состава “ TiO_2 ”, которые при определенных условиях могут служить центрами кристаллизации. Суммарная реакция образования конечного продукта состава “ TiO_2 ” может быть записана следующим образом:



Таким образом, гидролитическая конденсация алколюлятов титана носит ступенчатый характер, поэтому состав аморфного TiO_2 в зависимости от степени завершенности реакций гидролиза может включать в себя продукты переменного состава, такие как оксоалкоксо- и оксогидроксопроизводные титана. Вполне вероятно, что стерические ограничения, создаваемые в нанопористой полимерной матрице, могут препятствовать протеканию реакции гидролитической поликонденсации ИПТі, приводя тем самым к неоднородности состава аморфного TiO_2 .

Анализ состава неорганической фазы в композите ОПП- TiO_2 после ее формирования методом последовательной обработки проводили с учетом данных весового анализа, ТГА и ИК-спектроскопии. Полученные результаты использовали для определения состава фазы TiO_2 в композите ОПП- TiO_2 . В таблице 2 представлены основные соотношения, характеризующие состав композита ОПП- TiO_2 .

Обозначения к таблице:

m (ОПП) – масса полимерной матрицы ОПП;

m₀ – масса исходного композита ОПП- TiO_2 (образец после синтеза аморфного TiO_2 в нанопористой структуре полимерной матрицы);

m (TiO_2 ам) – масса аморфного TiO_2 , сформированного в нанопористой структуре полимерной матрицы ОПП;

$m(\text{TiO}_2)$ – масса остатка после термообработки исходного композита при 550°C ;

$m(\text{H}_2\text{O})$ – масса молекулярно адсорбированной воды в исходной композите;

$m(\text{OH}, \text{OR})$ – масса OH и OR-групп, связанных с атомами титана в аморфном TiO_2 (R – C_3H_7 группы);

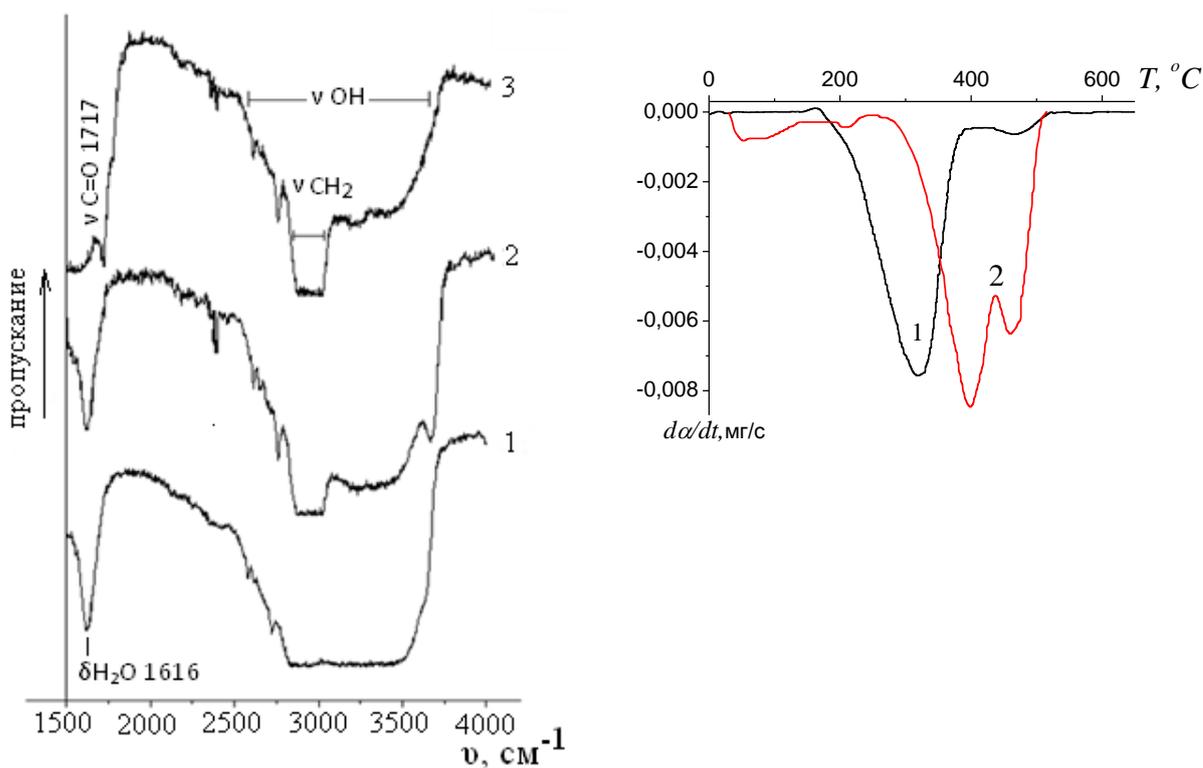
$m(\text{Ti}(\text{OR})_4)$ – масса ИППi в матрице ОПП.

Таблица 2. Состав композита ОПП- TiO_2 и основные соотношения (мас.%) входящих в него компонентов.

№	Компоненты, входящие в состав композита, и их соотношение	мас.%
1	$m(\text{ОПП})/m_0$	60
2	$m(\text{TiO}_2\text{ам})/m_0$	40
3	$m(\text{TiO}_2)/m_0$	23
4	$m(\text{H}_2\text{O})/m_0$	7
5	$m(\text{OH}, \text{OR})/m_0$	10
6	$m(\text{TiO}_2)/m(\text{TiO}_2\text{ам})$	58
7	$m(\text{OH}, \text{OR})/m(\text{TiO}_2\text{ам})$	25
8	$m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{TiO}_2\text{ам})$	17
9	$m(\text{TiO}_2)/m(\text{ОПП})$	38
10	$m(\text{TiO}_2\text{ам})/m(\text{ОПП})$	67
11	$m(\text{Ti}(\text{OR})_4)/m(\text{ОПП})$	127

Согласно данным весового анализа прирост массы образца после синтеза TiO_2 путем гидролитического разложения ИППi в нанопористой

структуре полимерной матрицы составляет 40 мас. % (позиция 2, табл. 2). Для определения вклада молекулярно адсорбированной воды в состав композита сопоставляли данные ИК-спектроскопии и ТГА. По данным ИК-спектроскопии (рис. 13 (а), кривая 1) в композите присутствует молекулярно-адсорбированная вода (полоса деформационных колебаний молекул воды $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$), которая полностью удаляется из композита при нагревании до 250°C (кривая 3). Присутствие в ИК-спектре (даже после прогрева образца при 250°C и удаления молекулярно адсорбированной воды) широкой достаточно интенсивной полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 13а, кривая 3) свидетельствует о наличии в структуре аморфного TiO_2 определенного количества ОН-групп, связанных с атомами Ti.



а **б**
Рис. 13. а) ИК-спектры композита ОПП– TiO_2 до (1) и после термообработки при 140 (2) и 250°C (3); б) Данные ТГА образцов ОПП (1) и композита ОПП– TiO_2 с содержанием неорганического компонента 40 мас. % (2).

Результаты спектральных исследований согласуются с данными ТГА. На рис. 13 (б) представлены кривые ТГА композита ОПП-TiO₂ и полимерной матрицы без наполнителя. Убыль массы композита при прогреве до 250°C составляет 7%, что с учетом данных ИК-спектроскопии можно отнести к потере прочно связанной молекулярно-адсорбированной воды (позиция 4, табл. 2). Отметим, что разложение органического компонента – полимерной матрицы в композите (рис. 13 б, кривая 2) начинается при более высокой температуре (максимум скорости потери массы в композите соответствует 397°C), чем в полимере без наполнителя – 334°C (рис. 13, кривая 1).

Зная содержание в образце компонента, стехиометрия которого отвечает формуле “TiO₂” (кристаллический остаток после выжигания полимерной матрицы) и молекулярно адсорбированной воды (соответственно, позиции 3 и 4, табл. 2), легко определить содержание –ОН и непрогидролизированных –OR групп, связанных с атомами титана (позиция 5, табл. 2), а, следовательно, относительный состав (позиции 6-8, табл. 2) аморфного TiO₂ в исследуемой системе.

Таким образом, масса полимерного композита **m₀** состоит из массы полимерной матрицы **m(ОПП)** и массы наполнителя – гидратированного TiO₂ **m(TiO₂ам)**:

$$m_0 = m(\text{ОПП}) + m(\text{TiO}_2\text{ам}) \quad (11)$$

Массу аморфной фазы TiO₂ в свою очередь можно представить, как сумму масс компонента состава “TiO₂”, гидроксо- и алкоксигрупп, а также молекулярно адсорбированной воды:

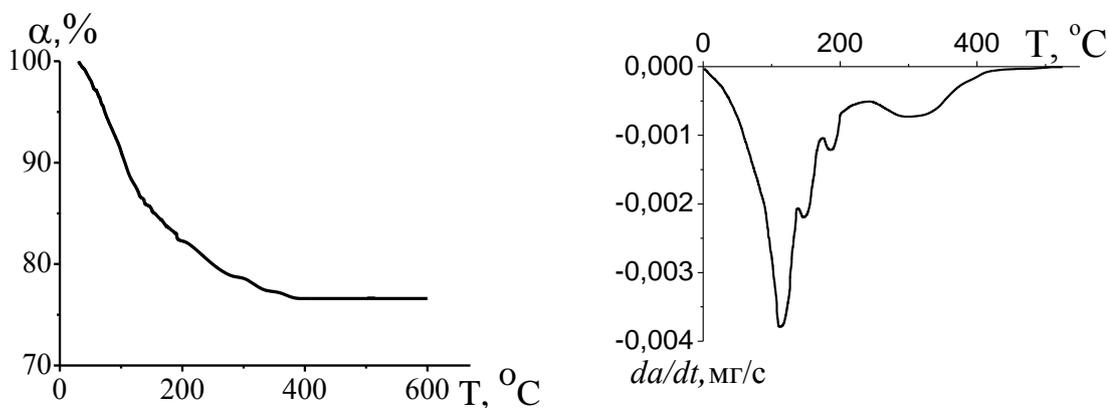
$$m(\text{TiO}_2\text{ам}) = m(\text{TiO}_2) + m(\text{ОН, OR}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad (12)$$

Равенства 11 и 12 отражают связь между отдельными компонентами полимерного композита.

Итак, в состав аморфного TiO_2 в структуре нанокompозита ОПП- TiO_2 , помимо компонента со стехиометрией “два атома кислорода на один атом титана” (позиция 6, табл. 2), входит значительное количество – 25% функциональных групп: гидроксильных (-ОН) и, по-видимому, непрогидролизовавшихся изопропоксильных (- OC_3H_7), связанных с атомами титана (позиция 7, табл. 2), а также молекулярно адсорбированная вода (позиция 8, табл. 2).

В данной работе были проведены исследования состава аморфного TiO_2 , полученного в свободном состоянии. Синтез аморфного TiO_2 в неограниченном объеме проводили добавлением ИППтi в емкость, содержащую воду (рН 3-4). Время гидролиза составляло 24 часа. Полученные образцы сушили в вакууме до постоянного веса. Для определения состава аморфного TiO_2 использовали данные ТГА. На рисунке 14 представлены интегральные и дифференциальные кривые ТГА аморфного TiO_2 . Видно, что процесс термического разложения осадка (гидратированного TiO_2) интенсивно протекает в широкой области температур от 30 до 523°C с пиками потери массы при 134 и 302°C. Первый температурный интервал от 30 до 250°C потери массы (18 мас. %) связан, очевидно, с отщеплением адсорбированной воды. Вторым температурным интервалом 254-520°C (потери массы 5 мас. %) можно соотнести с удалением ОН- групп, связанных с атомами титана. Остаток после нагревания образца до 550°C, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой кристаллический TiO_2 (компонент, стехиометрия которого отвечает формуле “ TiO_2 ”) и составляет 77 мас. % от массы исходного аморфного TiO_2 . Следовательно, состав аморфного TiO_2 , полученного в свободном состоянии, включает в себя компонент, стехиометрия которого отвечает формуле “ TiO_2 ” – 77%, небольшое количество ОН- групп – 5% и молекулярно адсорбированную воду – 18%. Сравнивая эти данные с результатами, представленными в табл. 2, можно

заключить, что степень превращения ИППтi в результате реакции гидролитической конденсации в свободном состоянии больше степени превращения ИППтi в нанопорах полимера.



а **б**
Рис. 14. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА аморфного TiO_2 , полученного в свободном состоянии. Скорость нагрева 10 град/мин.

Дополнительную информацию, касающуюся состава аморфного TiO_2 , можно получить, используя материальный баланс реакций с ее участием. Рассмотрим две такие реакции – реакцию синтеза аморфного TiO_2 в матрице ОПП (8) и реакцию (9), в результате которой при термическом воздействии ($550^\circ C$), сопровождающимся разложением полимерной матрицы, удалением гидроксидов и деструкцией изопророксильных ($-OC_3H_7$) групп, связанных с атомами титана, происходит процесс кристаллизации TiO_2 :



Зная содержание исходных и конечных продуктов в реакциях 13 и 14 (табл. 2, позиции 10, 11 и позиции 9, 10, соответственно), можно легко

определить такой важный параметр, характеризующий состав аморфного TiO_2 , как его молекулярная масса, $M(\text{TiO}_2\text{ам})$. Полученные значения составляют 150 г/моль из соотношения:

$M(\text{TiO}_2\text{ам}) = M(\text{Ti}(\text{OR})_4) \cdot m(\text{TiO}_2\text{ам}) / m(\text{Ti}(\text{OR})_4)$, где $M(\text{Ti}(\text{OR})_4) = 284$ г/моль и 141 г/моль из соотношения:

$M(\text{TiO}_2\text{ам}) = M(\text{TiO}_2\text{кр}) \cdot m(\text{TiO}_2\text{ам}) / m(\text{TiO}_2\text{кр})$, где $M(\text{TiO}_2\text{кр}) = 80$ г/моль.

Достаточно близкое совпадение указанных величин, полученных независимо друг от друга из данных по материальному балансу реакций 13 и 14, свидетельствует о правомерности использования этих реакций для расчета молекулярной массы аморфного TiO_2 , формирующегося в нанопористой структуре полимерной матрицы ОПП. Дальнейшие количественные оценки проводились, используя для $M(\text{TiO}_2\text{ам})$ значение 146 г/моль близкое к среднему из двух полученных.

Рассмотрим, какой химический состав (химическая формула) удовлетворительно описывает полученное значение молекулярной массы.

Мономерные звенья полиоксоалкоголятов, образующиеся по реакциям 8-10, формируют молекулярный состав аморфного TiO_2 в нанопористой структуре ОПП. Величину $M(\text{TiO}_2\text{ам})$ можно представить как сумму молекулярных масс мономерных звеньев продуктов, формирующихся по уравнениям 8-10 (соответственно, $M(\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O})$, $M(\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O})$ и $M(\text{TiO}_2)$), с коэффициентами, отражающими мольный состав аморфного TiO_2 , следующим образом: $M(\text{TiO}_2\text{ам}) = X \cdot M(\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O}) + Y \cdot M(\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}) + Z \cdot M(\text{TiO}_2)$, причем $X + Y + Z = 1$. Сравнение ранее найденной величины $M(\text{TiO}_2\text{ам}) = 146$ г/моль (реакции 13-14) со значением молекулярной массы мономерных (повторяющихся) звеньев продуктов, образующихся по уравнениям 8-10 (соответственно, 182, 98 и 80 г/моль), свидетельствует о том, что доля полимерных оксоалкоксо-производных титана $(\text{TiO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2)_n$ (молекулярная масса мономерного звена 182 г/моль) в структуре аморфной TiO_2 достаточно высока. Точное определение

коэффициентов X , Y , Z , исходя из имеющегося экспериментального материала, не представляется возможным. Однако можно рассчитать максимальное и минимальное значение коэффициента X (определяющего содержание алкоксипроизводных в аморфном TiO_2), положив в первом случае $Y=0$ и во втором $Z=0$, поскольку отклонение от нуля Y и Z приведет лишь, соответственно, к уменьшению и к увеличению X . Выбрав для X среднее значение 0.6, можно оценить наиболее вероятные величины коэффициентов Y и Z . С учетом полученных значений вышеуказанных коэффициентов ($X=0.6$, $Y=0.2$, $Z=0.2$) молекулярная структура аморфного TiO_2 может быть представлена следующим образом:



Таким образом, структура аморфного TiO_2 , сформированного в результате неполного гидролиза ИПТi в порах полимера, представляет собой сетку титановых оксополимеров $-Ti-O-Ti-$, состоящих из промежуточных продуктов гидролитической конденсации, стабилизированных в пористой структуре полимерной матрицы.

3.2.3. Получение нанокомпозитов полимер- TiO_2 разного состава

Преимущество крейзинга для создания нанокомпозитов состоит в том, что, изменяя природу полимера, природу жидкой среды и условия деформирования можно изменять пористость полимерной матрицы и диаметр пор в крейзах, что позволяет контролировать содержание вводимого компонента и его степень дисперсности.

Для формирования нанокомпозитов разного состава методом последовательных обработок в данной работе были предложены следующие подходы: варьирование пористости (соответственно сорбционной емкости) полимерной матрицы путем изменения степени вытяжки полимера в ААС; варьирование концентрации прекурсора (ИПТi)

в составе ААС; многоцикловая обработка пористой полимерной матрицы прекурсором с последующим его гидролитическим разложением *in situ* в нанопористой структуре полимера.

Получение нанокомпозитов разного состава в зависимости от степени вытяжки полимера в ААС

Известно [65], что количество введенного неорганического компонента в полимерную матрицу зависит от объема пор и регулируется величиной объемной пористости образца. Величина пористости является основной характеристикой пористых полимерных матриц, полученных методом крейзинга. Она зависит от многих факторов: природы ААС, условий деформирования (степени деформации, скорости и температуры вытяжки). В настоящей работе величину пористости изменяли за счет варьирования степени деформации, остальные параметры деформирования оставались постоянными.

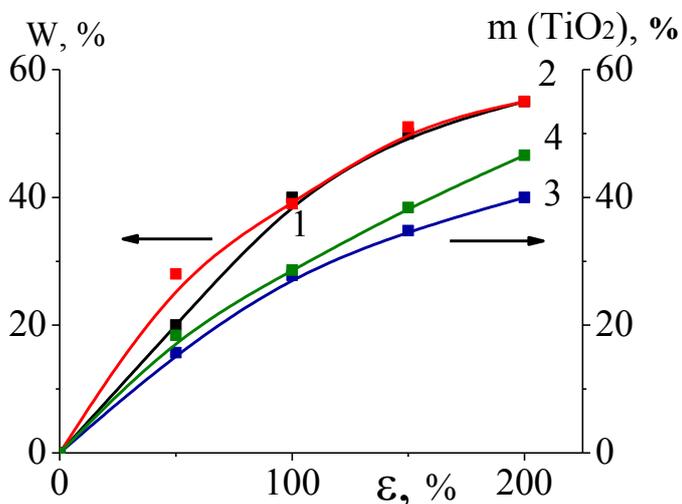


Рис. 15. Зависимость объемной пористости (W) ОПП (1) и НПП (2) и содержания (m) TiO_2 в композитах ОПП (3) и НПП (4) от степени вытяжки.

На рис. 15 представлены зависимости пористости (W) от степени вытяжки (ϵ) для полимеров ОПП (1) и НПП (2), деформированных соответственно по механизму делокализованного и классического

крейзинга. Из рисунка следует, что для исследованных полимеров с первых этапов растяжения происходит постепенное увеличение пористости, и максимум достигается при степени вытяжки 200%. Содержание TiO_2 , образующегося в полимерной матрице при гидролизе ИППi, определяется тем количеством ИППi, которое находится в нанопористой структуре ПП, деформированного по механизму крейзинга. Количество прекурсора в объеме полимера, в свою очередь, будет во многом определяться пористостью образца. На рис. 15 (кривые 3, 4) представлена зависимость содержания TiO_2 от степени деформации в композитах, полученных методом последовательных обработок – «пропиткой» в прекурсор с последующим гидролизом. Как следует из рисунка, с увеличением степени вытяжки полимерной матрицы происходит увеличение содержания неорганического компонента в композитах, сформированных на основе ОПП и НПП, что хорошо коррелирует со значениями пористости образцов, полученных при разных степенях вытяжки (рис.15, кривые 1, 2).

Максимальное содержание аморфного TiO_2 в композитах получили на основе полимерных матриц, деформированных на 200%. В случае ОПП эта величина составила 40%, для НПП – 46%. Надо отметить, что масса TiO_2 , сформированного в пористой структуре полимерной матрицы, находится в хорошем соответствии с количеством ИППi, заполняющего пористую структуру полимерной матрицы – экспериментальное значение содержания TiO_2 в ОПП составляет 40 мас. %, значение, рассчитанное с учетом количества введенного прекурсора (ИППi) в образце – 37 мас. %. Таким образом, изменение степени вытяжки полимерной матрицы при крейзинге в ААС является эффективным инструментом получения нанокompозитов разного состава.

Варьирование концентрации прекурсора (ИПТi) в составе ААС

Получение композитов разного состава возможно при вытяжке полимерной матрицы в растворах прекурсора в ИПС разной концентрации. На рис. 16 приведена зависимость содержания TiO_2 в композите ОПП- TiO_2 от состава ААС (содержания ИПТi в смеси с ИПС). Отметим, что в случае образца, полученного при использовании в качестве ААС 100% ИПТi, общее содержание TiO_2 составляет 40 мас. %, что соответствует содержанию неорганической добавки в нанокompозитах, полученных методом последовательных обработок – «пропиткой» в прекурсор с последующим гидролизом (см. рис. 16 (б), кривая 1). Таким образом, способ введения прекурсора (непосредственно прямой вытяжкой полимера в ИПТi, либо пропиткой) не влияет на конечное содержание TiO_2 в композите.

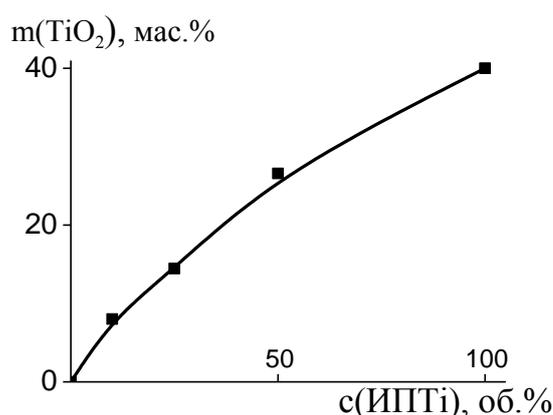


Рис. 16. Зависимость содержания аморфного TiO_2 в композите ОПП- TiO_2 от состава ААС (содержания ИПТi в смеси с ИПС).

Метод многоциклового обработки

Для выяснения возможности введения дополнительных количеств TiO_2 в нанопористую структуру полимерной матрицы использовали метод многоциклового обработки (повторная «пропитка» композита в жидком ИПТi с последующим перенесением в воду).

На рис. 17 представлены данные, полученные методом многоциклового обработки нанокompозитов на основе НПП и ПЭВП в зависимости от числа проведенных циклов «пропитка в ИПТi – гидролиз».

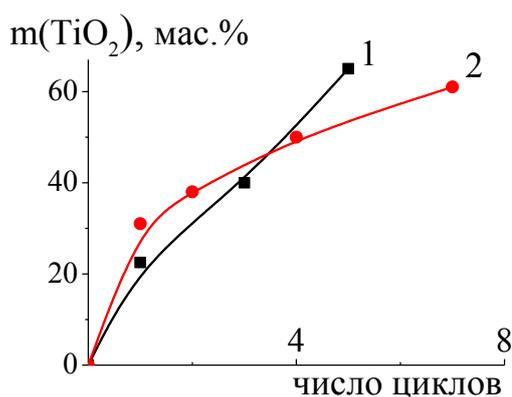


Рис. 17. Содержание TiO_2 в нанокompозитах на основе матриц НПП, $\varepsilon=150\%$ (1) и ПЭВП, $\varepsilon=200\%$ (2) в зависимости от числа проведенных циклов “пропитка в ИППi – гидролиз”.

Как видно из рисунка для нанокompозитов на основе ПЭВП и НПП удается добиться увеличения содержания неорганического компонента соответственно до 60 и 65 мас. % при проведении многократных циклов обработки пористой полимерной матрицы в ИППi с последующим гидролизом. В случае матрицы ОПП при проведении многоциклового обработки получить композит с содержанием более 40 мас. % не удастся. Объяснить данный факт можно, приняв во внимание различную степень усадки полимерных нанокompозитов в направлении, перпендикулярном плоскости образца (образец находился в круговой рамке) в результате реакции гидролиза ИППi в порах полимера. В случае композита на основе ОПП значение усадки после проведения первого цикла “пропитка-гидролиз” составляет 25%, что значительно превышает величину усадки нанокompозитов на основе НПП и ПЭВП, которые составляют 10 % и 5% соответственно. Расчет показал, что объем пор, занимаемый гидратированным TiO_2 в полимере изменяется по отношению к объему пор в ПЭВП в нативном состоянии (после вытяжки в ААС) всего на 5%, тогда как в ОПП эта величина составляет 45%. Очевидно, что в таком случае плотность неорганической фазы в ОПП оказывается выше, чем в матрицах ПЭВП и НПП, что может препятствовать введению дополнительного количества прекурсора в пористую структуру полимера.

Следует отметить, что многоцикловая обработка матрицы ОПП при использовании 50% раствора ИПТі в ИПС приводит к росту содержания TiO_2 в композите от числа таких обработок, однако максимальное его содержание и в этом случае (после трех циклов) составляет те же 40 мас. % (рис. 16). Объяснить такое “запределивание” содержания TiO_2 в матрице ОПП можно, на наш взгляд, если допустить достаточно плотное заполнение пористой структуры нанофазой TiO_2 при ее содержании в образце 40 мас. %.

Можно полагать, что более плотное заполнение TiO_2 в композите на основе ОПП обусловлено меньшим диаметром пор в матрице ОПП, сформированной при крейзинге, по сравнению с матрицей ПЭВП. Эти различия в структуре крейзованных полимеров подтверждены прямым АСМ исследованием «нативной» структуры крейзованных полимеров, т.е. в присутствии жидкой среды и в условиях, исключающих усадку деформированных образцов [39-40]. Оказалось, что при одинаковой степени вытяжки величина большого периода, характеризующего длину фибрилл и пор в крейзах ПЭВП составила 76 нм, в то время как для ОПП – 47 нм. В связи с этим вполне вероятно, что более плотное заполнение пор TiO_2 в нанокompозитах на основе ОПП, препятствующее дальнейшему проникновению прекурсора, связано с меньшими размерами пор в крейзах, по сравнению с ПЭВП.

Таким образом, с использованием многоцикловой обработки матриц НПП и ПЭВП можно получить полимерные композиты с высоким содержанием неорганического компонента.

Метод противоточной диффузии.

С использованием этого метода были сформированы нанокompозиты разного состава на основе ОПП. Основным условием формирования нанофазы TiO_2 в объеме полимерной матрицы методом противоточной

диффузии является равенство скоростей диффузии реагирующих компонентов (ИПТi и H₂O) с обеих сторон образца в нанопористую структуру крещеного полимера. Поскольку скорость диффузии молекул воды намного выше соответствующей величины для ИПТi, равенство скоростей диффузии компонент в полимерную матрицу, как показывает опыт, наблюдается при содержании воды в одной из диализных ячеек – 1.2 % (вторая содержит чистый ИПТi).

В композитах, сформированных методом противоточной диффузии, легко контролировать содержание введенного TiO₂, изменяя время проведения реакции. На рис. 18 представлена зависимость содержания неорганической фазы в композите от времени проведения реакции. Как видно, количество TiO₂ в композите возрастает с увеличением времени проведения противоточной диффузии (достигая 50 мас. %).

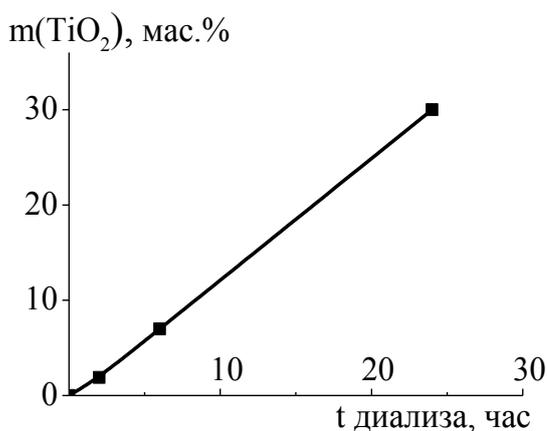


Рис. 18. Зависимость содержания TiO₂ в композите ОПП-TiO₂ в зависимости от времени проведения противоточной диффузии.

Таким образом, в зависимости от степени вытяжки полимерных матриц, концентрации прекурсора в составе ААС, а также от методов введения исходных реагентов в объем полимерной матрицы (последовательных обработок или противоточной диффузии) возможно формирование полимерных композитов с TiO₂ в широком диапазоне составов с максимальным содержанием неорганического компонента – 65 мас. %.

3.2.4. Распределение TiO_2 в полимерной матрице

Как было показано в литературном обзоре [28, 66-68], развитие пористости в полимерах при их деформировании в ААС может протекать по двум механизмам – классического и делокализованного крейзинга. В случае классического крейзинга развитие деформации происходит в локальных зонах, называемых крейзами. В результате структура деформированного полимера представляет собой систему чередующихся областей фибриллярно-пористого материала и неориентированного блочного полимера. При деформации полимеров в ААС по механизму делокализованного крейзинга зарождение и развитие крейзов протекает в аморфных прослойках между ламелями, т.е., однородно по всему объему полимера. Для таких матриц характерно равномерное распределение пор по всему объему полимера, и не наблюдается той строгой периодической картины распределения крейзов и областей блочного полимера, как для структуры пористых матриц, сформированной по механизму классического крейзинга. Следовательно, возможность формирования в композите непрерывного слоя неорганической фазы или слоя, разделенного участками блочного полимера, зависит от морфологии пористой матрицы, полученной при деформировании полимеров в ААС по механизму классического или делокализованного крейзинга.

На рис. 19 приведены СЭМ-микрофотографии композита НПП- TiO_2 , полученные пропиткой пористой полимерной матрицы в прекурсор с последующим гидролизом. Согласно данным СЭМ, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским анализатором, для композитов на основе НПП (классический крейзинг) наблюдается формирование слоевой структуры, в которой чередуются области, содержащие TiO_2 по всей толщине матрицы, и области недеформированного блочного полимера, не содержащие неорганический наполнитель. На картах распределения титана по сечению образца светлые области соответствуют крейзованным

частям полимера, заполненным титаном, а темные участки - блочному полимеру (рис. 19, б).

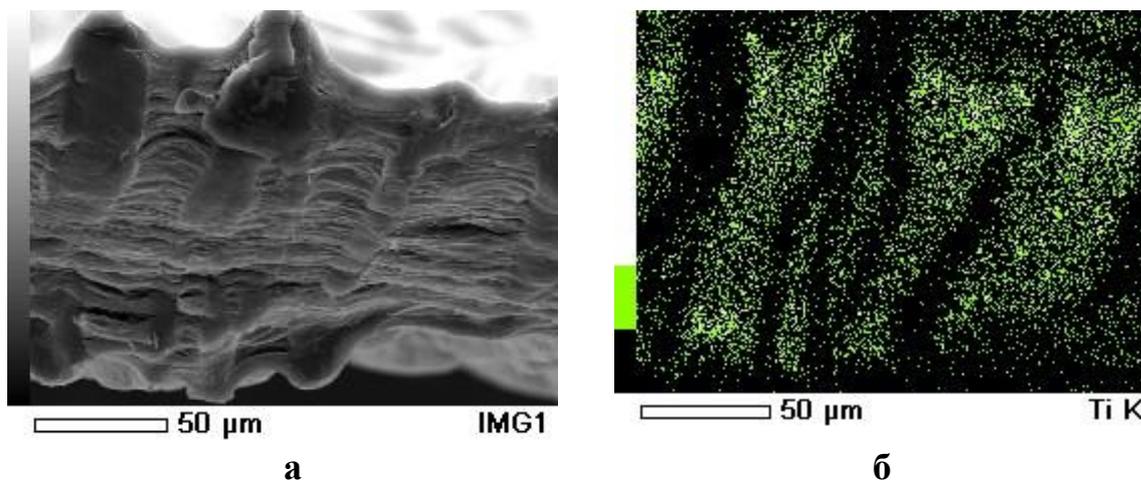


Рис. 19. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита НПП- TiO_2 (30 мас. % TiO_2); б) Карта распределения титана по сечению образца НПП- TiO_2 .

Композиты на основе ОПП (рис. 20), полученные методом пропитки, характеризуются непрерывным распределением TiO_2 по всему объему полимерной матрицы, однако для этих систем также наблюдается неоднородность распределения неорганического компонента в объеме образца (рис. 20, б).

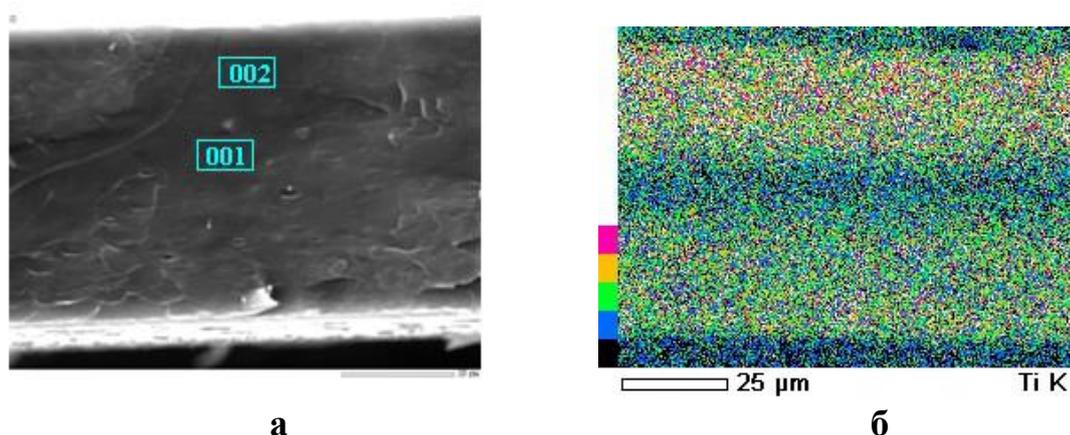


Рис. 20. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ОПП- TiO_2 (40 мас. % TiO_2); б) карта распределения титана по сечению образца ОПП- TiO_2 .

Анализ спектров характеристического рентгеновского излучения (рис. 21) показал, что в композите на основе ОПП концентрация титана в центре образца (локальная область 001) в 3,5 раза меньше его концентрации на периферии (локальная область 002), при этом изменение концентрации неорганического компонента носит достаточно резкий характер.

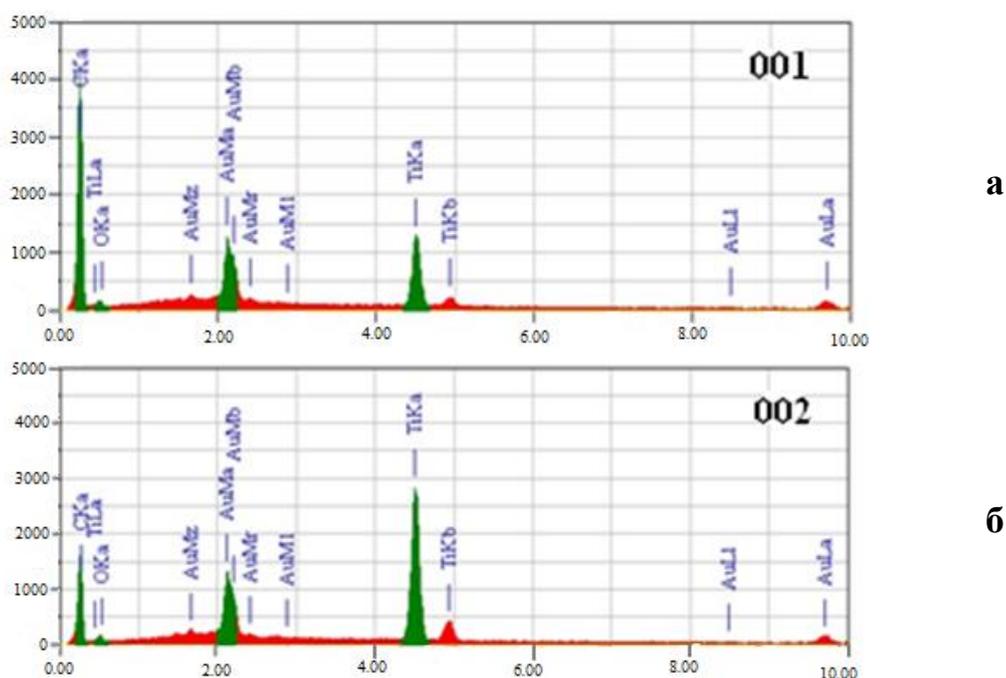


Рис. 21. Спектры характеристического рентгеновского излучения (EDX): а) в центре образца ОПП- TiO_2 (001); б) на периферии образца ОПП- TiO_2 (002).

Следует отметить, что морфология композита ОПП- TiO_2 , полученного прямой вытяжкой полимерной матрицы в ИППт₁, выглядит аналогичным образом (рис. 22). По-видимому, данный факт связан с тем, что при синтезе TiO_2 в нанопористой структуре полимерной матрицы молекулы ИППт₁ мигрируют из центральной части пленочного образца к его периферии, где и протекает реакция гидролитического разложения алкоголята титана с образованием гидратированного TiO_2 . Можно полагать, что образование плотного слоя TiO_2 начинается с поверхности образца, при этом скорость диффузии воды в объем полимера

замедляется, что и приводит к неравномерному распределению наполнителя в композите.

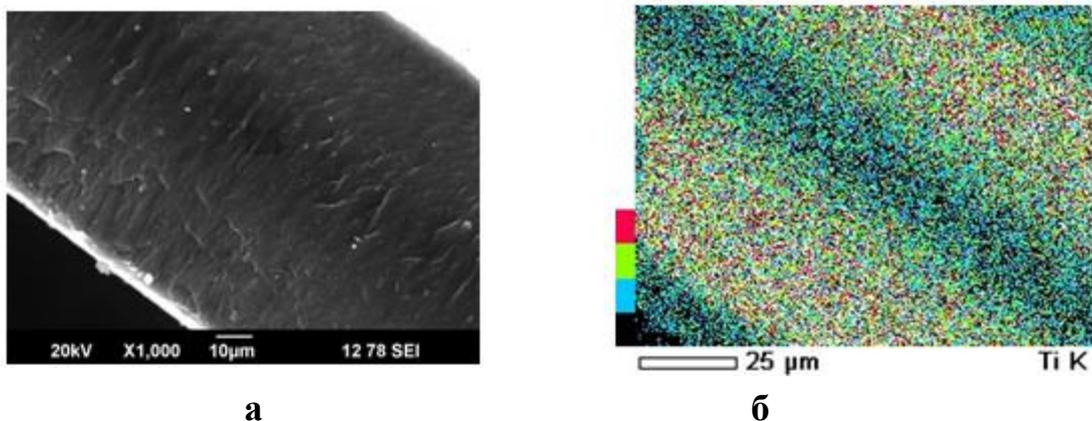


Рис. 22. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ОПП- TiO_2 (40 мас. % TiO_2); б) карта распределения титана по сечению образца ОПП - TiO_2 .

Несколько иная картина в распределении неорганического наполнителя наблюдается в случае нанокомпозитов полученных методом пропитки на основе матрицы ПЭВП. На рисунке 23 приведены СЭМ-микрофотографии поверхности хрупкого скола композита ПЭВП- TiO_2 (60 мас. % TiO_2) и карта распределения титана по сечению образца ПЭВП- TiO_2 . Локальная зона (012) соответствует периферийной части образца, а (011) – центральной части (рис. 23, б).

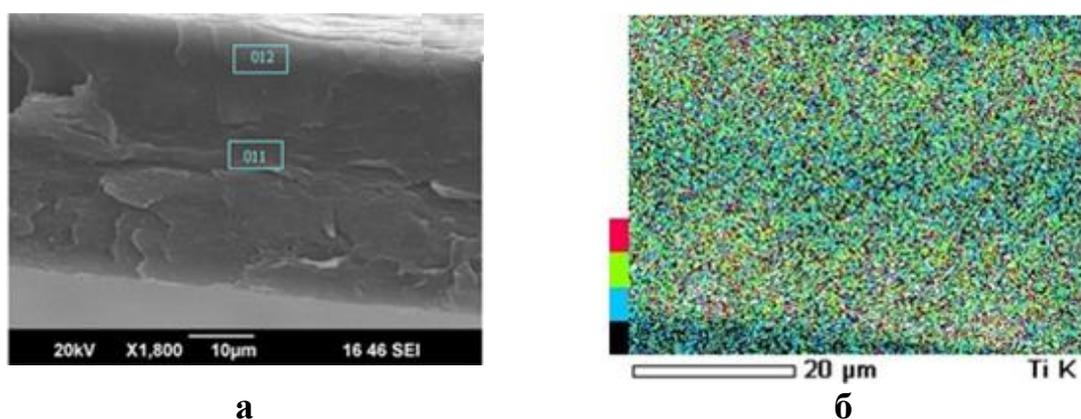


Рис. 23. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ПЭВП- TiO_2 (40 мас. % TiO_2); б) карта распределения Ti по сечению образца ПЭВП- TiO_2 .

Анализ данных СЭМ для композита ПЭВП-TiO₂ свидетельствует о достаточно однородном распределении титана по сечению образца. Согласно спектрам характеристического рентгеновского излучения нанокompозитов ПЭВП-TiO₂ (рис. 24), концентрация титана в центре образца (011) лишь на 15% меньше (а не в 3,5 раза, как в случае композитов на основе ОПП), чем на периферии (012).

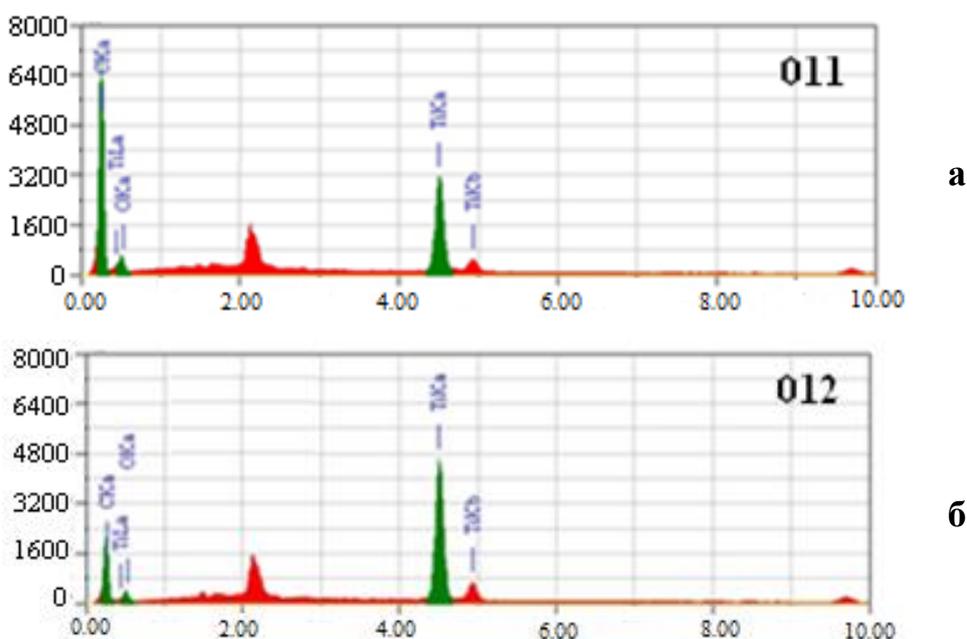


Рис. 24. Спектры характеристического рентгеновского излучения (EDX): а) в центре образца ПЭВП-TiO₂ – зона (011); б) на периферии образца ПЭВП-TiO₂ – зона 012.

Можно полагать, что различие в распределении неорганического компонента в композитах на основе ОПП и ПЭВП связано с большим размером пор, формируемых при крейзинге в ПЭВП по сравнению с ОПП и, следовательно, с более быстрым проникновением воды в пористый ПЭВП.

Итак, в нанокompозитах на основе ПЭВП, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, распределение неорганического компонента носит более равномерный характер по сравнению с нанокompозитами на основе ОПП.

Известно, что метод противоточной диффузии (способ, при котором реагенты вводятся в пористую структуру полимера одновременно) дает возможность не только получать композиты разного состава, но при определенных условиях (контролируя скорость диффузионных потоков реагентов) позволяет формировать системы с различным распределением вводимого компонента в объеме образца [69].

В настоящей работе было проведено исследование структуры композита ОПП- TiO_2 , полученного методом противоточной диффузии (время реакции - 1 сутки). На рисунке 25 представлены СЭМ-микрофотографии поверхности хрупкого скола композита ОПП- TiO_2 (50 мас. %) и карта распределения титана по сечению образца. Как следует из карты распределения, для нанокompозитов в целом характерно достаточно однородное распределение неорганического компонента в объеме полимерной матрицы, вместе с тем, в приповерхностных областях композита (локальные зоны 001 и 003) содержание титана меньше, чем в центральной части (002) образца.

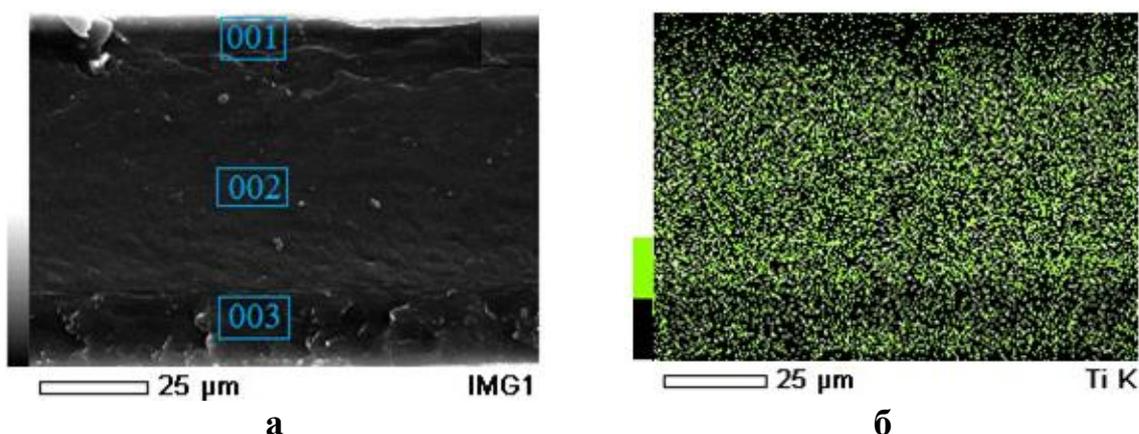


Рис. 25. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ОПП- TiO_2 (50 мас. % TiO_2); б) карта распределения титана по сечению образца ОПП- TiO_2 .

Согласно спектрам характеристического рентгеновского излучения (рис. 26), количество неорганического компонента (Ti) в центральной

части (002) композита ОПП- TiO_2 в 2 раза превышает его содержание в приповерхностных локальных зонах образца (001 и 003).

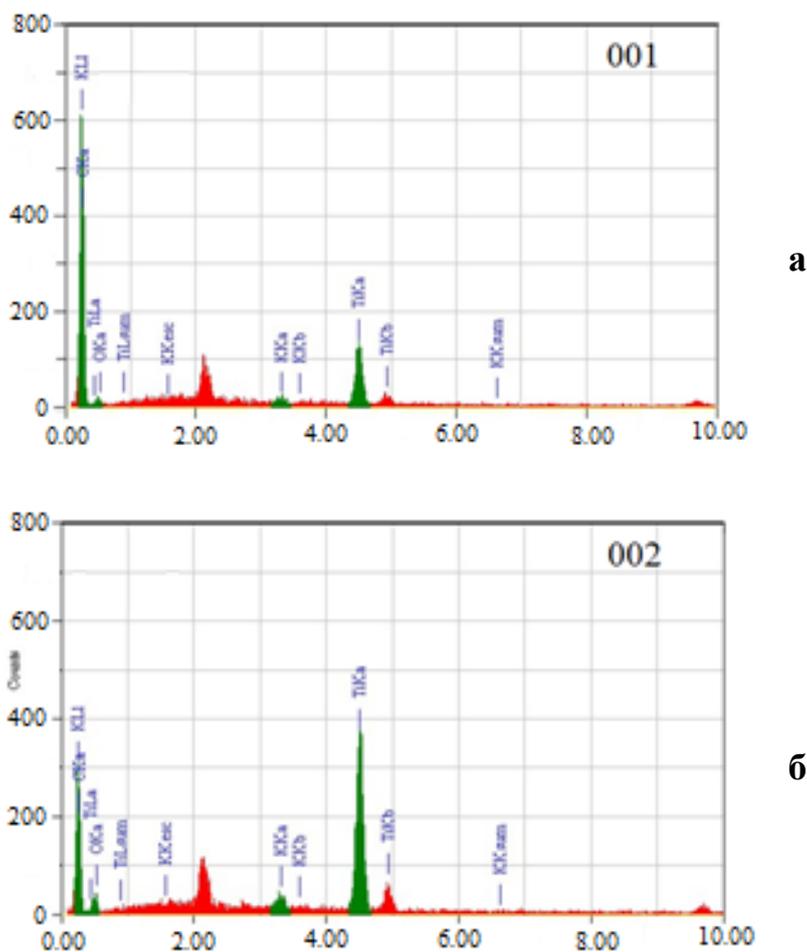


Рис. 26. Спектры характеристического рентгеновского излучения (EDX) композита ОПП- TiO_2 в локализованных областях 001 (а) и 002 (б), полученного методом противоточной диффузии.

Таким образом, морфология нанокомпозитов (характер распределения TiO_2 в объеме композита) определяется в первую очередь типом крейзинга (классический или делокализованный) полимера. Однородность распределения TiO_2 в композите может зависеть от природы самой полимерной матрицы (ОПП, ПЭВП), определяющей размер пор в полимере после деформирования по механизму крейзинга, а также от метода введения реагентов в образец (последовательных обработок или противоточной диффузии).

3.2.5. Сорбционные свойства композитов полимер - TiO_2

Исследование сорбции красителей полимерными композитами с аморфным TiO_2

Крейзинг полимеров в ААС сопровождается переходом полимера в высокодисперсное ориентированное состояние. Диаметр фибрилл в крейзах не превышает нескольких десятков нанометров, и величина удельной поверхности крейзованного полимера составляет около $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом крейзованные полимеры представляют собой типичные коллоидные системы, обладающие высоким уровнем межфазной поверхности и, как было показано в работах [70], являются эффективными пористыми адсорбентами. В связи с этим для исследования их структуры целесообразно использование адсорбционных методов. В предыдущих работах [28] высокодисперсную структуру полимерных матриц, реализуемую при крейзинге, подробно исследовали сорбционными методами, в частности, изучение сорбции красителей из их водных растворов позволило оценить размер пор при разной степени вытяжки полимеров в жидких средах. Возникающая при крейзинге фибриллярно-пористая структура является термодинамически нестабильной и удаление ААС приводит к существенным изменениям в структуре крейзов, вплоть до полного исчезновения пор. В настоящей работе исследовали адсорбцию красителей полимерными композитами с TiO_2 , сформированными по механизму классического и делокализованного крейзинга, для получения информации о наличии пористости и характере ее распределения в исследуемых нанокompозитах. Эти исследования важны и с точки зрения возможности расширения спектрального диапазона фотокаталитической активности TiO_2 в присутствии красителей-сенсбилизаторов.

С целью исследования сорбционной способности нанокompозитов были проведены спектральные (в видимой области) исследования образцов после их выдерживания в растворах красителей разной степени полярности.

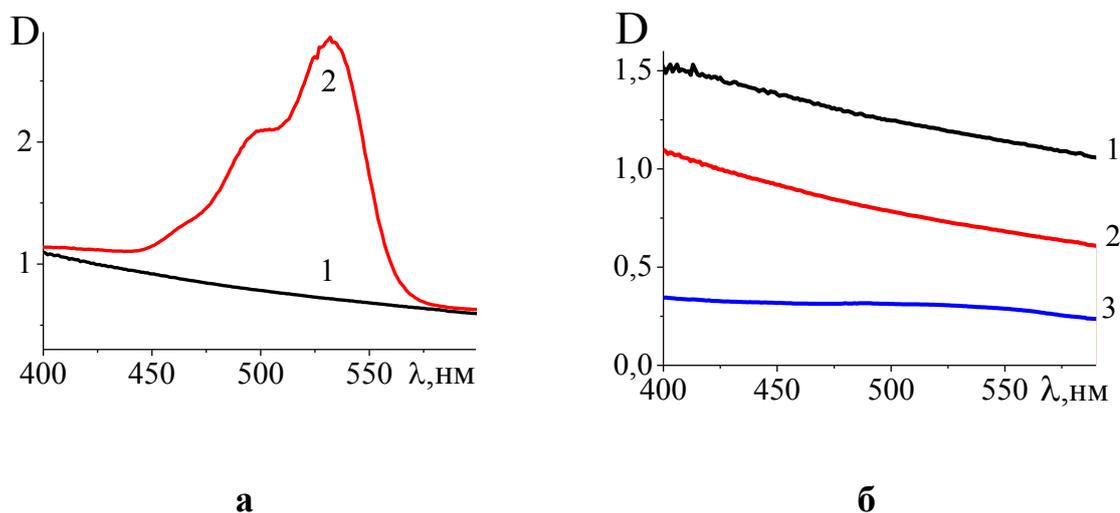


Рис. 27. Спектры поглощения в видимой области: а) композита ОПП–TiO₂ с содержанием неорганической фазы 40 мас. % после выдерживания в водном растворе эозина Y при pH 6 (1), в растворе судана IV в гептане (2) с последующим удалением жидкой фазы; б) пленок крейзованного ОПП: исходного (1); после выдерживания в водном растворе эозина Y при pH 6 (2) и в растворе судана IV в гептане (3). Концентрация красителя в растворе 10⁻⁵ М. Степень вытяжки полимеров 200%.

На рисунке 27 (а) представлены спектры поглощения композита ОПП–TiO₂, полученного методом пропитки, которые были обработаны водным раствором эозина Y (кривая 1) и раствором судана IV в гептане (кривая 2). Важно подчеркнуть, что пленки крейзованного ОПП в отсутствие наполнителя (TiO₂) не окрашиваются при сорбции красителя из водной среды и слабо окрашивается при сорбции красителя из слабо набухающей среды – гептана. Как следует из рисунка 27 (б), пленка крейзованного ОПП не сорбирует эозин Y при выдерживании ее в водном растворе красителя (кривая 1) и в малой степени сорбирует судан IV из

слабо набухающей среды – гептана (*кривая 3*), хотя о наличии пор в объеме полимера говорит достаточно высокий уровень рассеяния света. При сорбции красителя из гидрофобной среды гептан достаточно эффективно заполняет пористую структуру полимерной матрицы, что подтверждается резким снижением уровня рассеяния образца при его выдерживании в растворе гептан-краситель с последующим удалением жидкой фазы (*кривая 3*), однако крупные молекулы красителя в объем полимерного образца проникают с трудом. Этот факт может быть связан с резким снижением размера пор в поверхностном слое матрицы ОПП при удалении из нее ААС в процессе высушивания.

Можно полагать, что наличие в аморфном TiO_2 гидрофильных ОН-групп, а также координационно-ненасыщенных атомов титана и остаточных (непрогидролизовавшихся) гидрофобных OS_3H_7 -групп приводит к тому, что сорбция красителя нанокompозитами происходит как из водной, так и из углеводородной среды. С этой точки зрения введение TiO_2 в полимерную матрицу можно рассматривать как один из способов создания гидрофильных наносистем полиолефин– TiO_2 . Для оценки глубины проникновения красителя в объем композита исследовали срезы образцов методом оптической микроскопии. Как видно из рис. 28 (а) краситель эозин Y проникает в пористую структуру образца ОПП- TiO_2 , однако распределяется неоднородно в объеме полимерной матрицы – наблюдается интенсивное окрашивание образцов в поверхностном слое и практически неокрашенный слой в центральной части. Такая картина иллюстрирует неравномерность распределения TiO_2 в объеме композита на основе ОПП (см. раздел 3.1.2.4.).

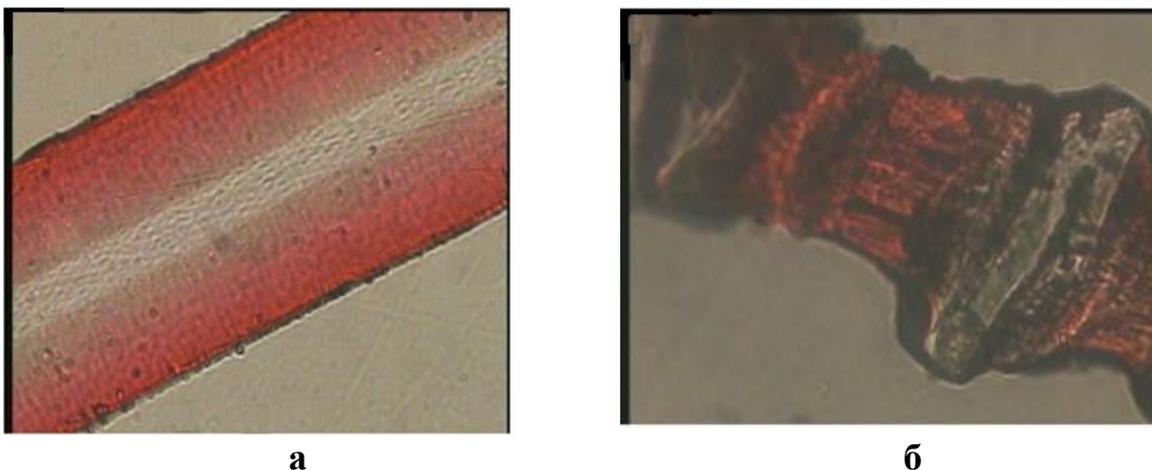


Рис. 28. Оптико-микроскопические снимки срезов композитов ОПП–TiO₂ (а) и НПП–TiO₂ (б) после сорбции красителя эозина Y из водного раствора.

Композиты на основе НПП, деформированного по механизму классического крейзинга, характеризуются иной морфологией. Поэтому на оптико-микроскопических снимках срезов композита НПП–TiO₂ (рис. 28, б) наблюдается чередование равномерно окрашенных красителем крейзованных областей полимера с неокрашенными участками блочного полимера. Проникновение красителя в объем нанокompозитов на основе полимеров ОПП, НПП свидетельствует о сохранении открыто-пористой структуры в исследуемых системах после синтеза TiO₂ в нанопористой структуре полимерных матриц и высушивания образцов.

Таким образом, исследованные полимерные нанокompозиты с аморфным TiO₂ характеризуются открыто-пористой структурой и гидрофильно-гидрофобными свойствами, о чем свидетельствует сорбция красителей, осуществляемая из сред разной полярности. Можно полагать, что сформированная внутри крейзованной полимерной матрицы неорганическая фаза стабилизирует пористую структуру полимера путем образования достаточно рыхлого каркаса, не препятствующего диффузии молекул красителя в объем полимерной матрицы.

Характеристика структуры композитов с аморфным TiO₂ методом низкотемпературной адсорбции азота.

Пористую структуру нанокompозитов и ненаполненных полимерных матриц исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, позволяющим оценить их удельную поверхность, пористость и распределение пор по размерам. В таблице 3 приведены характеристики пористой структуры (удельная поверхность – $S_{уд}$, объем пор – $V_{п}$, средний диаметр пор – $D_{п}$) исследованных образцов, полученных при обработке соответствующих изотерм адсорбции-десорбции азота при 77К. Композиты готовили пропиткой полимерных матриц в прекурсор с последующим гидролизом *in situ*.

Таблица 3. *Параметры пористой структуры матриц ПП, ПЭВП и композитов на их основе с аморфным TiO₂ по данным низкотемпературной адсорбции азота.*

Система	Параметр	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{п}$, см ³ /г	$D_{п}$, нм
ПЭВП ($\epsilon=200\%$)		20,4	0,16	30
ПЭВП-TiO ₂ (36 мас. %)		8,3	0,03	15 / 3
ОПП ($\epsilon=200\%$)		12,9	0,04	6-20
ОПП-TiO ₂ (40 мас. %)		5,5	0,005	25 / 12
НПП-TiO ₂ (46 мас. %)		6,2	0,04	30

Как видно из табл. 3, исследуемые композиты характеризуются небольшими величинами удельной поверхности и объема пор. Удельная поверхность, рассчитанная по начальному участку адсорбционной кривой, составляет величину 5,5-8,3 м²/г, объем пор – от 0,005 см³/г в композите на основе ОПП и 0,03-0,04 см³/г в системах с ПЭВП и НПП. Эти значения,

как и следовало ожидать, отличаются от соответствующих значений для крейзованных матриц без наполнителя, полученных сушкой в изометрических условиях (ОПП), либо в результате термофиксации при 100°C (ПЭВП). Как видно из табл. 3, удельная поверхность в композитах уменьшается в 2 раза, объем пор в 5-10 раз по сравнению с соответствующими величинами для крейзованных матриц без TiO_2 . Этот факт обусловлен заполнением пористой структуры полимерного материала неорганическим компонентом. Сразу отметим, что низкие значения пористости высушенных полимерных матриц (0,04 $\text{см}^3/\text{г}$ в ОПП и 0,16 $\text{см}^3/\text{г}$ в ПЭВП) по сравнению с нативным состоянием образцов, т.е. непосредственно после вытяжки в ААС, (1,3 $\text{см}^3/\text{г}$) обусловлены контракцией фибриллярно-пористой структуры при удалении жидкой среды из полимера. Обращает на себя внимание существенное различие в значениях V_p для композитов на основе ОПП с одной стороны, и НПП и ПЭВП с другой. Можно полагать, это связано с более плотной упаковкой неорганической фазы, реализуемой на стадии гидролиза алкоголята в матрице ОПП. Как показано в разделе 3.1.2.3. процесс формирования TiO_2 в ОПП, находящемся в изометрических условиях (в круговой рамке), связан со значительной усадкой полимерной матрицы в направлении, перпендикулярном плоскости образца. При высушивании усадка композитов увеличивается дополнительно примерно на 10-12%, так что в итоге уменьшение толщины образцов по сравнению с нативным состоянием составляет 30% в случае ОПП, 17 и 20% в композитах на основе ПЭВП и НПП соответственно. Естественно предположить, что в ПЭВП и НПП формируется более рыхлая, «ажурная» структура TiO_2 , чем в матрице ОПП.

Важную информацию о структуре композитов можно получить, анализируя характер изотерм адсорбция – десорбция азота при 77К. На рисунке 29 представлены кривые адсорбции-десорбции и распределение

объема пор по их размерам для пористой матрицы ОПП без наполнителя. Как следует из рис. 29 (а), изотерма адсорбции характеризуется наличием широкой петли гистерезиса, которую связывают с определенной («бутылкообразной») конфигурацией пор [71].

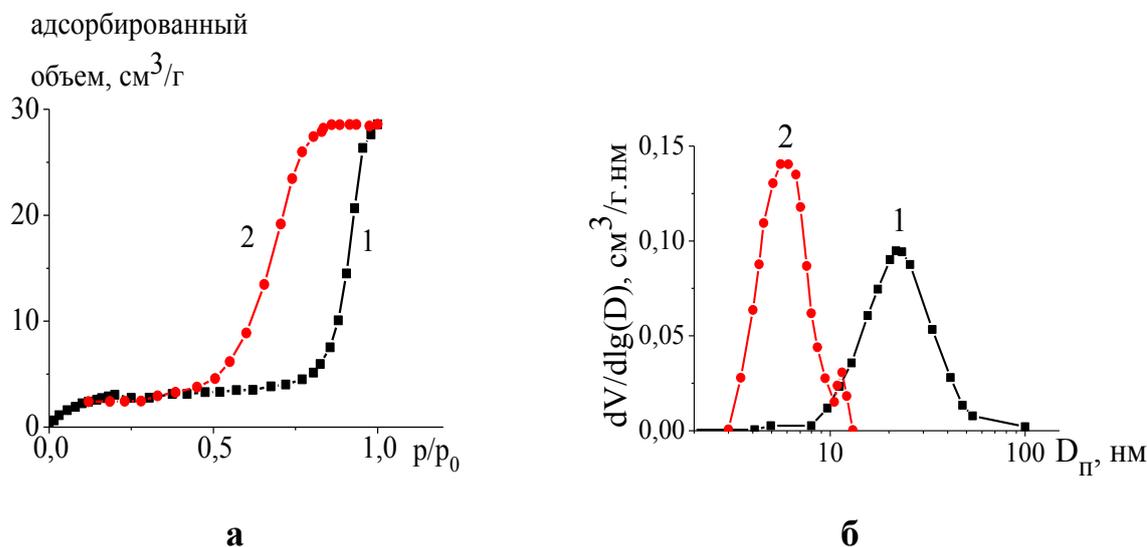


Рис. 29. а) Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К пористой матрицей ОПП; б) распределение объема пор по их характерным диаметрам, рассчитанное по адсорбционной (1) и десорбционной (2) кривых.

В нашем случае условно данную конфигурацию пористой структуры полимерной матрицы можно интерпретировать как систему достаточно широких пор (20 нм), отделенных от внешней среды тонкой полимерной прослойкой с порами, средний размер которых составляет 6 нм. Десорбция жидкого адсорбата из образца с данным видом пор начинается, как только давление паров снизится до величины, отвечающей равновесному значению для пор меньшего диаметра. После освобождения узкой части от жидкого адсорбата происходит быстрое неравновесное испарение его основного количества из внутренних областей. Размер широкой и узкой части пор (рис. 29, б) рассчитывается с использованием, соответственно, адсорбционной (кривая 1) и десорбционной (кривая 2) ветвей петли гистерезиса. Формирование узких пор в тонкой внешней области

полимерного материала происходит, по-видимому, под действием капиллярных сил при испарении жидкой адсорбционно-активной среды. Значение 6 нм для диаметра пор внешнего слоя является средним размером, который характеризует геометрию конических пор, то есть диаметр пор, непосредственно контактирующих с внешней средой должен быть еще меньше. В пользу этого свидетельствует, как уже сообщалось ранее, отсутствие заметной сорбции крупных молекул красителя – судана IV из раствора в гептане (размер молекул красителя не превышает 1,5 нм). В то же время молекулы самого растворителя хорошо диффундируют в пористую структуру полимера, что подтверждается резким падением уровня рассеяния образца при выдерживании его в растворе гептан-краситель (рис. 27 (б), кривая 3).

Крайне необычный результат получен при исследовании нанокompозиции ОПП- TiO_2 методом низкотемпературной сорбции азота, а именно, показано, что в данном случае адсорбция азота является практически полностью необратимой (рис. 30, I цикл проведения адсорбции и десорбции). Анализ адсорбционной кривой в стандартном диапазоне относительных давлений паров жидкого азота показал бидисперсное распределение пор по размерам (рис. 30, б). Соответствующая кривая фиксирует два максимума с размером пор 12 и 25 нм, причем объем последних в 5 раз превышает объем более мелких. Именно объем этих пор в сумме составляет 0,005 см³/г.

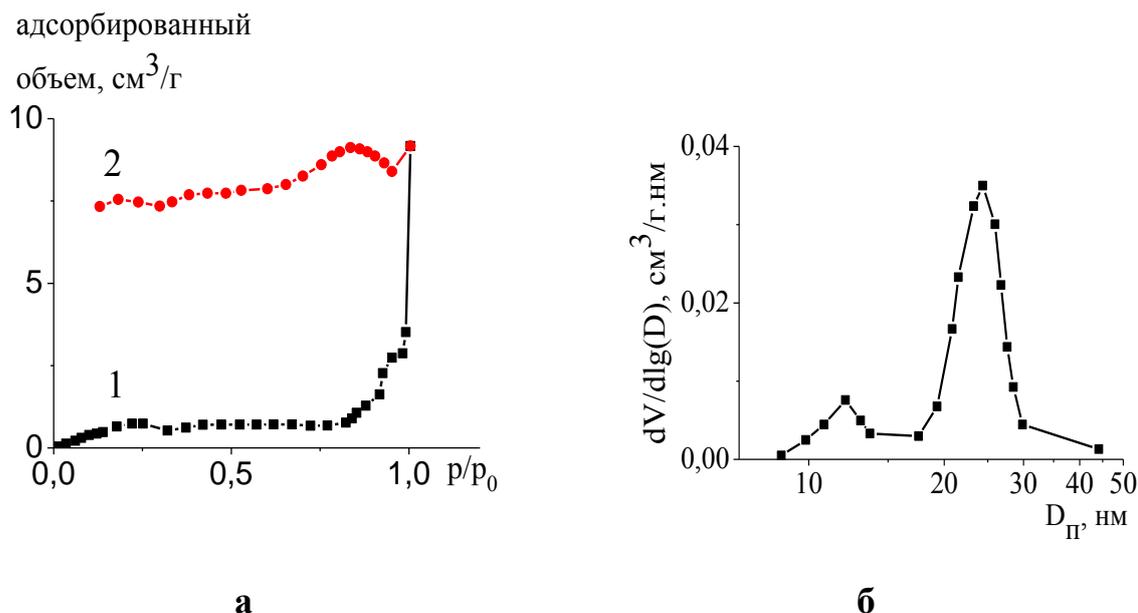


Рис. 30. 1 цикл проведения эксперимента: а) изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 К композитом ОПП–TiO₂; б) распределение пор по размерам (расчет по адсорбционной кривой).

Кроме этого, при $p/p_0 \approx 0,98$ наблюдается резкий скачок адсорбции азота (не просчитывается программой, входящий в стандартный пакет программного обеспечения прибора), который обусловлен капиллярной конденсацией адсорбата в макропорах размером > 300 нм. Объем макропор, оцененный по количеству поглощенного в них азота, в 2,5 раза превышает суммарный объем мезопор. Существование таких крупных пор, размер которых выходит за рамки нанодиапазона, возможно связано с микрорастрескиванием композита, которое может происходить на границе раздела между областями, обладающими разным химическим составом, а, следовательно, и коэффициентом теплового расширения. Существование двух областей разного состава (см. раздел 3.1.2.4.) хорошо объясняет бимодальное распределение пор по размерам в композите, при этом надо полагать, что поры меньшего диаметра (12 нм) расположены в части образца, обогащенной TiO₂.

Прогрев композита до комнатной температуры приводит к росту давления паров азота внутри образца и восстановлению пористой структуры, так что характер повторного адсорбционно-десорбционного цикла (II цикл проведения эксперимента адсорбция-десорбция) мало отличается от предыдущего (рис. 31).

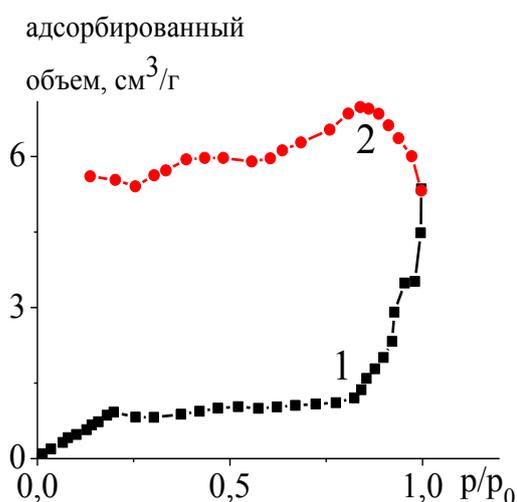


Рис. 31. II цикл – повторное проведение эксперимента: изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 К композита ОПП–TiO₂.

Иначе выглядят изотеры адсорбции-десорбции в пористом ПЭВП и в композитах на основе ПЭВП и НПП. На рисунке 32 представлены изотермы адсорбции и десорбции ненаполненной матрицы ПЭВП (а) и распределение объема пор по их размерам (б). Как видно, пористая матрица ПЭВП, в отличие от ОПП, характеризуется сравнительно узкой петлей гистерезиса, что указывает на различие в морфологии пор в этих двух матрицах. Анализ кривой десорбции (рис.32, б) свидетельствует о наличии пор в диапазоне от 10 до 90 нм с наиболее вероятным размером 30 нм.

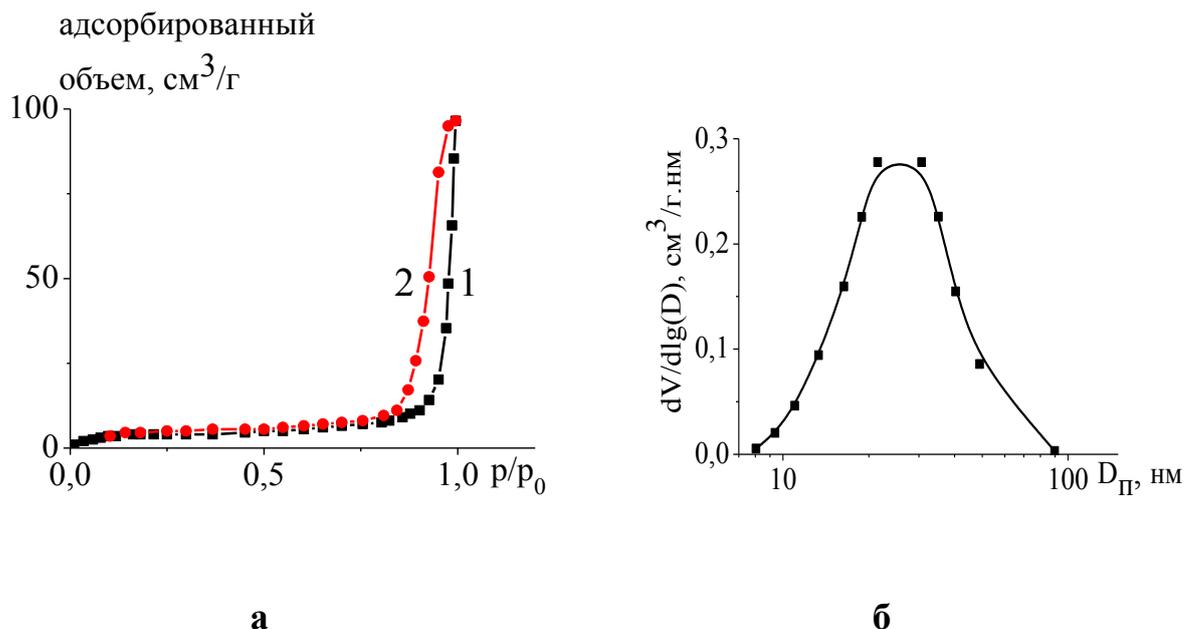
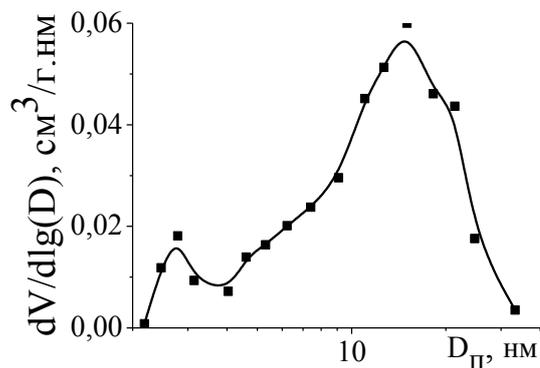
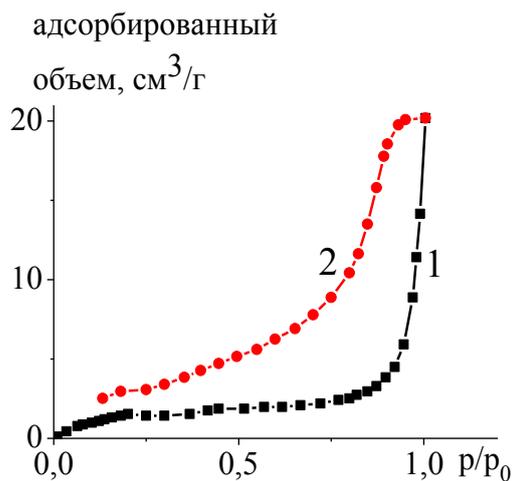


Рис. 32. а) Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 K в матрице ПЭВП; б) распределение пор по размерам (расчет по десорбционной кривой).

В композите ПЭВП-TiO₂ наблюдается широкая петля гистерезиса (рис. 33, а), десорбция происходит практически во всем диапазоне значений относительного давления p/p_0 . Анализ десорбционной кривой (рис. 33, б) свидетельствует об очень широком и неоднородном распределении пор по размерам в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Довольно необычный вид десорбционной кривой обусловлен, по-видимому, неоднородной и сложной системой взаимосвязанных пор, существенную часть которых составляют малые поры размером 2-10 нм.

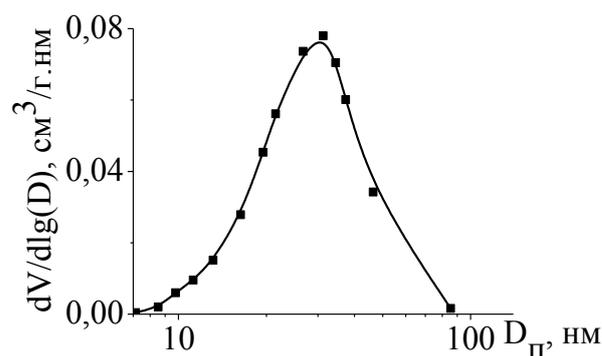
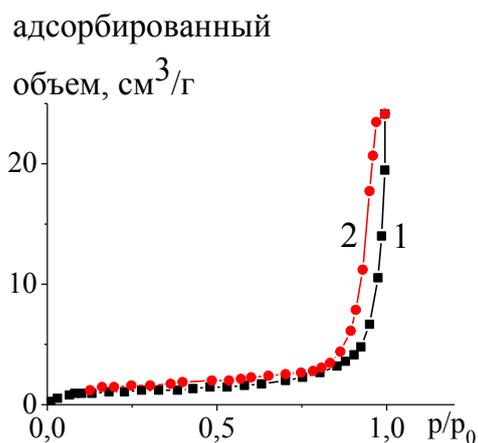


а

б

Рис. 33. а) Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77К в композите ПЭВП–TiO₂; б) распределение пор по размерам (расчет по десорбционной кривой).

В композите НПП–TiO₂ при капиллярной конденсации азота наблюдается узкий гистерезис (рис. 34, а), при этом композит характеризуется более однородным распределением пор по размерам со средним значением ($D_{П}$) 30 нм (рис. 34, б).



а

б

Рис. 34. а) Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77К в композите НПП–TiO₂; б) распределение пор по размерам (расчет по десорбционной кривой).

Существенная разница в поведении изотерм адсорбции-десорбции азота в композитах на основе полимеров, полученных по механизму классического (НПП) и делокализованного крейзинга (ОПП, ПЭВП) связана, очевидно, со структурно-морфологическими особенностями пористых полимерных матриц, заполняемых неорганической фазой при формировании композитов, что оказывает влияние на структуру всего композита как целого, и, следовательно, на его адсорбционные характеристики.

Таким образом, методом низкотемпературной адсорбции азота выявлены структурные особенности и охарактеризованы полимерные нанокомпозиты с TiO_2 , полученные с использованием классического и делокализованного крейзинга. Из данных низкотемпературной сорбции азота следует, что композиты обладают открыто-пористой структурой ($S_{\text{уд}} - 5-8 \text{ м}^2/\text{г}$), параметры которой (объем и средний размер пор) определяются механизмом крейзинга полимерных матриц и особенностями формирования нанокомпозитов в зависимости от природы полимерной матрицы, влияющими на однородность распределения и плотность упаковки аморфной фазы TiO_2 . Наличие открыто-пористой структуры является основным фактором, обуславливающим сорбционные свойства исследованных систем.

Глава 4. Структурно-морфологические исследования композитов, содержащих кристаллический TiO_2 .

4.1. Кристаллизация TiO_2 в порах полимерной матрицы.

Особое место среди функциональных наполнителей занимает нанодисперсный кристаллический TiO_2 . Полимерные гибридные композиты с нанодисперсным TiO_2 (как правило, в кристаллической модификации анатаз) находят практическое применение в ряде областей, например, в фотокатализе. Для получения наноразмерного кристаллического TiO_2 обычно используют гидротермальный метод синтеза [72-73]. Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температурах (до 500 °С) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. Перешедшие в раствор компоненты реагируют между собой с образованием нового соединения. При гидротермальном синтезе происходит созревание нанокристаллитов по Оствальду, образуются частицы с достаточно узким распределением по размеру [74], одной формы и определенной кристаллической модификации. Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются рН среды, продолжительность, температура синтеза и величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени. Для получения нанопорошков обычно используются либо реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальная обработка продуктов реакций при комнатной температуре, при этом наблюдается резкое увеличение скорости кристаллизации многих аморфных фаз в гидротермальных

условиях. В первом случае в автоклав загружается водный раствор солей-прекурсоров, во втором – суспензия продуктов реакции в растворе, проведенной при обычных условиях. Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества. В качестве недостатков стоит отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста. Растворимость многих оксидов в гидротермальных растворах солей значительно выше, чем в чистой воде. Существует также родственная гидротермальному группа сольвотермальных методов синтеза, основанная на использовании органических растворителей [75] и сверхкритического CO_2 . Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует применение дополнительных внешних воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. В настоящее время подобный подход реализован в гидротермально-микроволновом, гидротермально-ультразвуковом, гидротермально-электрохимическом и гидротермально-механохимическом методах синтеза.

В данной работе был использован способ получения полимерных нанокомпозитов с кристаллической фазой TiO_2 путем проведения термообработки полимерных матриц с аморфным TiO_2 в водной среде при 100°C . Эта температура существенно ниже температур плавления используемых полимеров, кроме того, известно [3], что кипячение алколюлятов титана в воде существенно ускоряет формирование кристаллического TiO_2 .

Как было показано выше, полимерные нанокомпозиты с аморфным TiO_2 характеризуются открыто-пористой структурой и обладают гидрофильными свойствами. Можно полагать, что при гидротермальной обработке вода будет проникать в объем полимерной матрицы и способствовать процессу кристаллизации TiO_2 .

Фазовое состояние TiO_2 в крейзованной полимерной матрице после проведения термической обработки в воде было исследовано методом рентгеновского рассеяния (РФА). На рис. 35 представлены данные РФА композитов с TiO_2 на основе матриц ОПП (а) и ПЭВП (б) до и после термической обработки в воде. Наличие на дифрактограммах рефлексов с максимумами ($2\theta^\circ$) 25,3; 37,9; 48,4; 53,9, относящихся соответственно к кристаллографическим плоскостям (101), (004), (200) и (105), указывает на то, что TiO_2 кристаллизуется в порах полимера в модификации анатаз. Оценка областей когерентного рассеяния дает величину 4-5 нм для различных кристаллографических направлений TiO_2 .

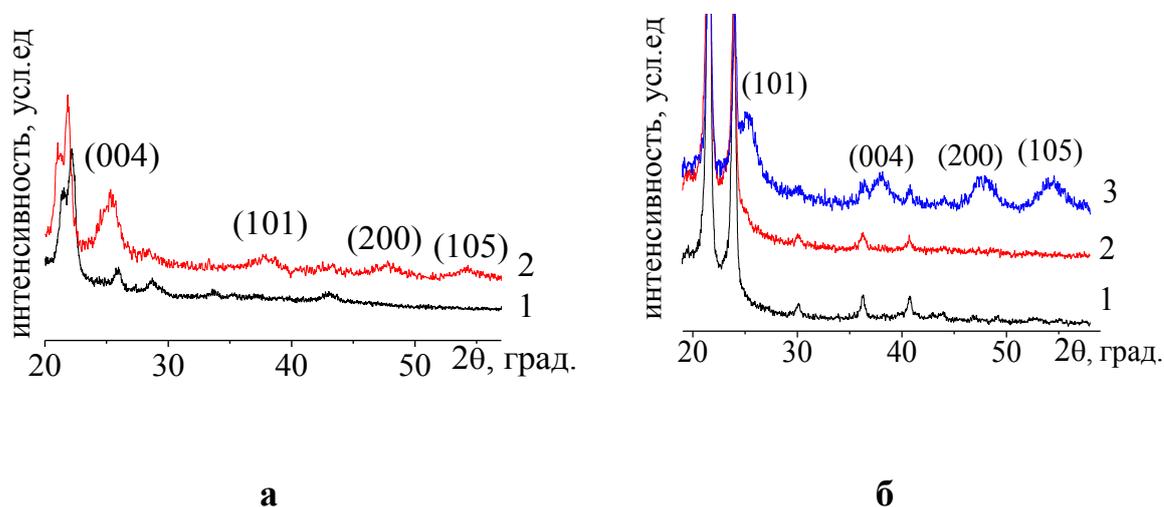
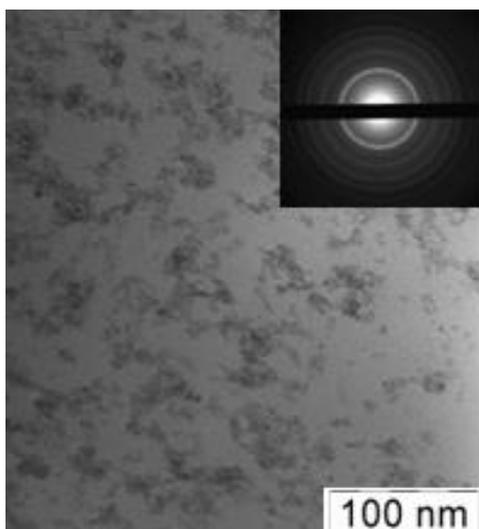
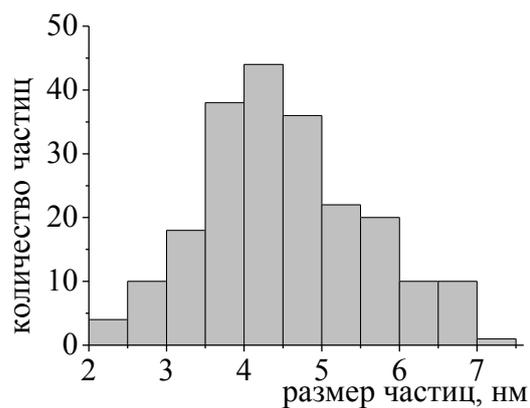


Рис. 35. а) Дифрактограммы композита ОПП - TiO_2 (40 мас. %) до (1) и после (2) гидротермальной обработки; б) Дифрактограммы деформированного ПЭВП (1) и композита ПЭВП- TiO_2 (40 мас. %) до (2) и после (3) гидротермальной обработки.

Структура нанокомпозитов с кристаллическим TiO_2 (TiO_2 кр) была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунках 36-37 представлены ПЭМ-микрофотографии и гистограммы композитов на основе полимерных матриц с разной морфологией, полученных по механизмам делокализованного (рис. 36) и классического (рис. 37) крейзинга.

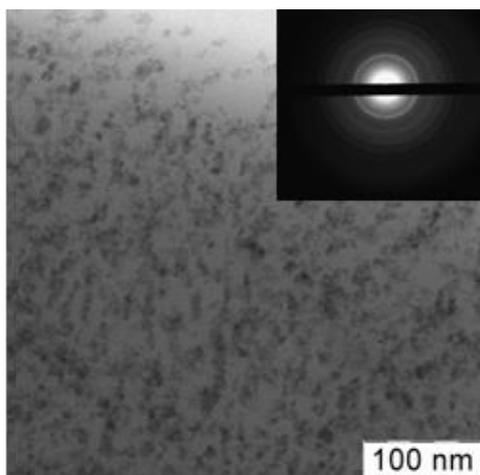


а

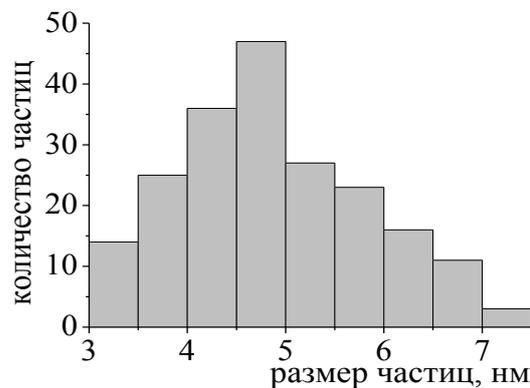


б

Рис. 36. а) ПЭМ-микрофотография среза композита ОПП- TiO_2 кр (40 мас. %). На вставке представлена электронная дифракция; б) распределение частиц по размерам в композите ОПП- TiO_2 кр.



а



б

Рис. 37. ПЭМ-микрофотография среза композита НПП- TiO_2 кр (30 мас. %). На вставке – электронная дифракция; б) распределение частиц по размерам в композите НПП- TiO_2 кр.

На микрофотографиях нанокompозитов хорошо видны отдельные частицы, которые объединены в агрегаты различной формы и протяженности, равномерно распределенные в полимерной матрице. Картина электронной дифракции подтверждает наличие кристаллической фазы TiO_2 . Согласно

данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер частиц составляет 3,5-5,5 нм независимо от вида крейзинга. Эта величина находится в хорошем соответствии со средним значением размера кристаллитов, определенным методом рентгеновского рассеяния, что позволяет рассматривать частицы TiO_2 как монокристаллические.

Известно, что в полимерах, деформированных в ААС, изменение степени вытяжки позволяет менять не только пористость полимерных матриц, но и средний размер пор. С целью выявления зависимости размера частиц TiO_2 от параметров пористой структуры полимерных матриц, были исследованы нанокомпозиты, полученные на основе полимеров с разной степенью деформации. В таблице 4 приведены структурные параметры исследованных систем с TiO_2 кр (средний размер кристаллита $d_{кр}$ и частиц $D_{част}$) в зависимости от степени вытяжки полимерных матриц.

Таблица 4. Структурные параметры полимерных нанокомпозитов с кристаллическим TiO_2 .

параметр полимер	Степень деформации ε , %	Содержание TiO_2 мас. %	$d_{кр}$, нм (РФА)	$D_{част}$, нм (ПЭМ)
ПП от.	50	13	рентгеноаморфный	
	80	22	4,2	
	100	28	4,4	
	200	40	4,5	3,5-5,0
ПП неот.	67	16	5,0	3,5-5,0
	150	30	4,5	3,5-5,0
	200	46	4,5	4,0-5,0
ПЭВП	200	35	3,5-4,0	4,0
		60	5,0	4,5-5,5

Как следует из табл. 4, при варьировании степени деформации от 80 до 200% средний размер кристаллитов во всех исследованных полимерных матрицах не меняется и составляет 4-5 нм, при этом содержание TiO_2 в композите находится в интервале от 20 до 60 мас. %. При уменьшении содержания TiO_2 в композите с ОПП ниже 20 мас. % (до 13-14 мас. %) неорганический компонент становится рентгеноаморфным. Следует отметить, что введение дополнительного количества TiO_2 в матрицу ПЭВП (путем многоциклового обработки) не приводит к заметному увеличению размера кристаллитов TiO_2 (см. табл. 4). Таким образом, во всех исследованных полимерных композитах степень дисперсности TiO_2 одинакова и не зависит от морфологии и пористой структуры полимерной матрицы, а также от содержания наполнителя в широком диапазоне составов.

Изменения в составе TiO_2 , связанные с термической обработкой в воде, исследовали методом ИК-спектроскопии. На рисунке 38 представлены ИК-спектры ненаполненной матрицы ПЭВП (1) и композитов ПЭВП- TiO_2 до (2) и после (3) термической обработки в воде. Как видно, после термообработки происходит снижение интенсивности полосы поглощения в области $2680\text{-}3860\text{ см}^{-1}$ (полосы валентных (-ОН) колебаний гидроксильных групп) по сравнению с композитом с аморфным TiO_2 . Следует отметить также снижение интенсивности полосы поглощения молекулярно-адсорбированной воды (полоса деформационных колебаний молекул воды $\sim 1630\text{ см}^{-1}$). Кроме того, заметно уменьшается интенсивность полосы 1130 см^{-1} в области деформационных колебаний δ (TiOH). Эти данные свидетельствуют о процессах дегидратации и конденсации, происходящих в аморфной фазе TiO_2 в результате термической обработки в воде композита при 100°C .

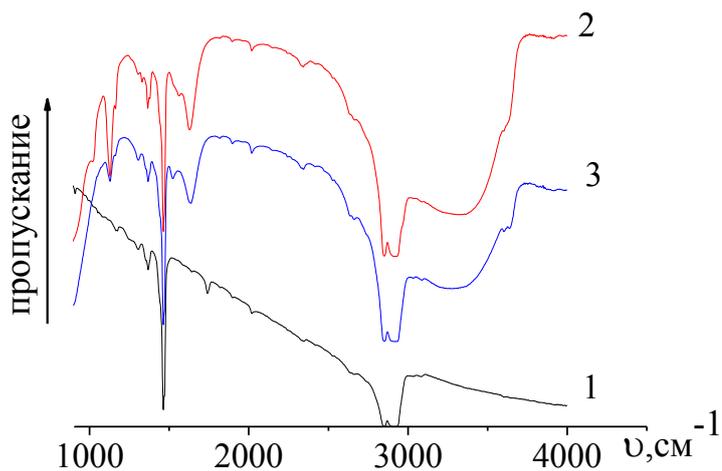


Рис. 38. ИК-спектры матрицы ПЭВП (1), композита ПЭВП- TiO_2 до (2) и после (3) термической обработки в воде. Содержание TiO_2 в композите – 48 мас. %. Степень вытяжки полимера 200%.

Рассмотрим, каким образом процесс кристаллизации TiO_2 в полимерной матрице отражается на свойствах, в частности, на термостимулированной усадке композитов. На рисунке 39 приведено отношение поперечных размеров композитов на основе матрицы ОПП с аморфным (1) и кристаллическим (2) TiO_2 в зависимости от температуры обработки в свободном состоянии. Состав композитов соответствует максимальному заполнению ОПП неорганическим компонентом (40 мас. %).

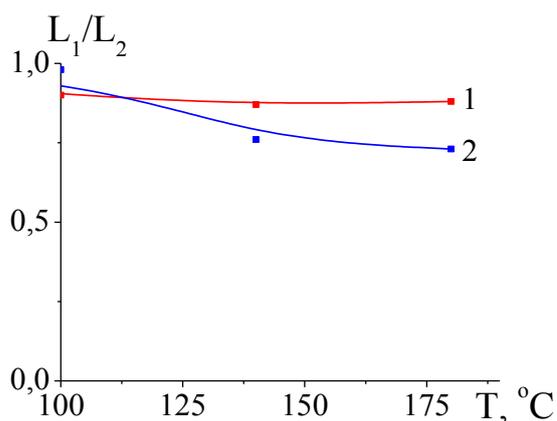


Рис. 39. Отношение поперечных размеров (L_1/L_2) композитов на основе ОПП с аморфным (1) и кристаллическим TiO_2 (2) в зависимости от температуры обработки в свободном состоянии. Содержание TiO_2 40 мас. %. Степень вытяжки полимера 200%.

Как видно, в ходе температурной обработки полимерный композит с аморфным TiO_2 сохраняет свою форму вплоть до температуры 180°C

(кривая 1). Нагревание композита с кристаллическим TiO_2 , напротив, сопровождается усадкой образца при температуре выше 100°C (кривая 2). Этот эффект связан, по-видимому, со структурными перестройками в аморфной фазе TiO_2 , происходящими при термообработке композита в воде. В результате процессов дегидратации и конденсации, протекающих при кристаллизации [76], ажурная полимерная сетка Ti-O-Ti аморфного TiO_2 в матрице ОПП разрушается, и происходит формирование отдельных кристаллических частиц TiO_2 , собранных в агрегаты, которые отчетливо видны на ПЭМ-микрофотографиях (рис. 36-37). Таким образом, структурные изменения в наполнителе, связанные с образованием кристаллической фазы TiO_2 и разрушением сетки титановых оксополимеров, оказывают заметное влияние на термостимулируемую усадку нанокомпозита.

4.2. Характеристика пористой структуры нанокомпозитов с кристаллическим TiO_2 .

Как следует из приведенных выше результатов, термическая обработка в воде и связанная с ней кристаллизация TiO_2 приводят к заметному изменению в структуре исследованных композитов. Сравнительный анализ структурных параметров композитов с аморфным и кристаллическим TiO_2 был проведен методом низкотемпературной адсорбции азота. Все нанокомпозиты получены методом пропитки пористых полимерных матриц (степень деформации 200%) в прекурсор с последующим проведением реакции гидролиза. Содержание TiO_2 в композитах на основе ОПП и ПЭВП составляет 40 и 34 мас. % соответственно.

На рисунках 40-41 представлены низкотемпературные кривые адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам композитов с кристаллическим TiO_2 на основе матриц ОПП и ПЭВП.

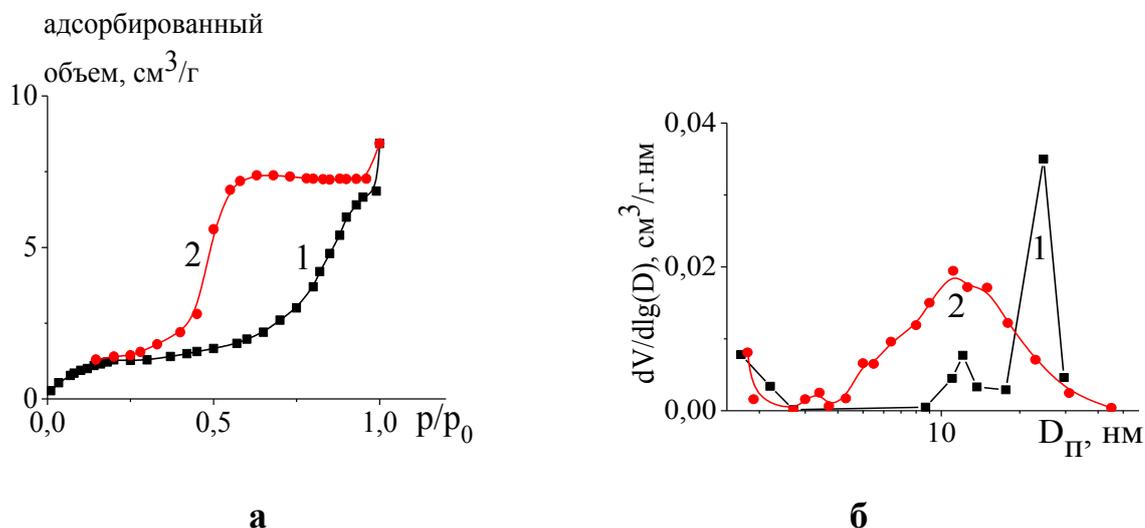


Рис. 40. а) Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 К композита ОПП- TiO_2 кр; б) распределение пор по размерам (расчет по адсорбционной и десорбционной кривым).

Следует сразу отметить изменение вида изотерм адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам в композитах на основе ОПП с кристаллическим TiO_2 по сравнению с аналогичными композитами с аморфным TiO_2 . Так, в композите ОПП- TiO_2 кр (рис. 40) наблюдается широкая петля гистерезиса, в отличие от системы с аморфным TiO_2 (см. раздел 3.1.2.5., рис. 30-31), где отсутствует десорбция азота при 77К. Форма петли гистерезиса в композите ОПП- TiO_2 кр характерна для структуры, моделируемой «бутылкообразной» конфигурацией пор, описанной ранее для матрицы пористого ОПП (см. раздел 3.1.2.5., рис. 29). В этом случае средний размер пор (рис. 40, б), рассчитанный по адсорбционной и десорбционной изотермам существенно различается (11 и 3 нм соответственно). Такая форма гистерезиса отражает неоднородность структуры композита – существование внутренних областей с

относительно рыхлой упаковке наполнителя и связанные с ними более плотные, приповерхностные слои с порами малого размера.

Композит ПЭВП- TiO_2 кр (в отличие от композита с аморфным TiO_2) характеризуется достаточно узкой петлей гистерезиса (рис. 41, а), изотермы адсорбции-десорбции типичны для мезопористых систем [71]. Анализ десорбционной кривой (рис. 41 б, кривая 2) свидетельствует о наличии в композите как мезопор ($D_{\text{пор}}$ 2-50 нм), так и некоторой доли макропор ($D_{\text{пор}} > 50$ нм).

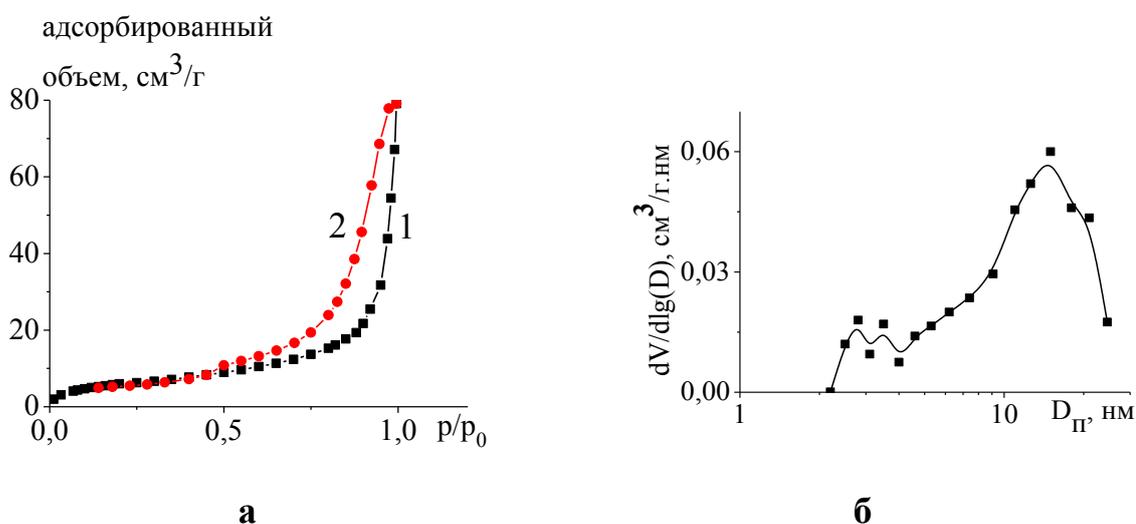


Рис. 41. а) Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77К композита ПЭВП- TiO_2 кр; б) распределение объема пор по их диаметрам в композите ПЭВП- TiO_2 кр (расчет по десорбционной кривой).

Результаты исследования пористой структуры полимерных композитов с аморфным и кристаллическим TiO_2 приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры пористой структуры композитов на основе ОПП и ПЭВП с аморфным и кристаллическим TiO_2 , полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Степень вытяжки ОПП, ПЭВП 200%.

Система	Параметр	$S_{уд}, м^2 / Г$	$V_{п}, см^3 / Г$	$D_{п}, нм$
ПЭВП- TiO_2 ам		8,3	0,03	15 / 3
ПЭВП- TiO_2 кр		23,3	0,12	20 / 3
ОПП- TiO_2 ам		5,48	0,005	25 / 12
ОПП- TiO_2 кр		5,4	0,011	11 / 3

Как следует из табл. 5, кристаллизация TiO_2 приводит к заметному увеличению объема пор, доступных для молекул азота в матрицах ОПП и ПЭВП. В композите на основе ПЭВП наблюдается возрастание удельной поверхности $S_{уд}$ (с 8,3 до 23,3 $м^2/г$). Кроме того, в исследованных системах изменяется средний диаметр пор и распределение пор по размерам. Так, в композите ПЭВП- TiO_2 кр с достаточно широким распределением пор по размерам (от 5 до 70 нм с максимумом 20 нм) можно отметить возрастание доли пор большего диаметра по сравнению с композитом с аморфным TiO_2 (рис. 41, б). При этом бидисперсное распределение TiO_2 в полимерных образцах сохраняется.

Анализ результатов по низкотемпературной адсорбции азота показывает, что композиты на основе ПЭВП характеризуются большей пористостью и большим размером пор по сравнению с аналогичными системами на основе ОПП. Возрастание пористости в результате термической обработки в воде связано, по-видимому, с упорядочением и уплотнением структуры TiO_2 вследствие кристаллизации, что приводит к уменьшению относительного объема, занимаемого неорганической фазой, и увеличению, соответственно, доли свободного объема в порах.

Для изучения влияния структурных изменений, происходящих при термической обработке в воде на сорбционные свойства композитов с кристаллической фазой TiO_2 , проводили спектральные исследования соответствующих образцов после выдерживания их в водном растворе красителя эозин Y. На рисунке 42 представлены спектры поглощения в видимой области нанокompозита на основе ПЭВП с аморфным (1) и кристаллическим (2) TiO_2 . Как видно, сорбция красителя композитом на основе ПЭВП не меняется после проведения термической обработки в воде. На это указывают полосы поглощения эозина Y одинаковой интенсивности в образцах с аморфным и кристаллическим TiO_2 . В случае композитов ОПП- TiO_2 сорбцию красителя из водного раствора не наблюдали, образцы оставались бесцветными.

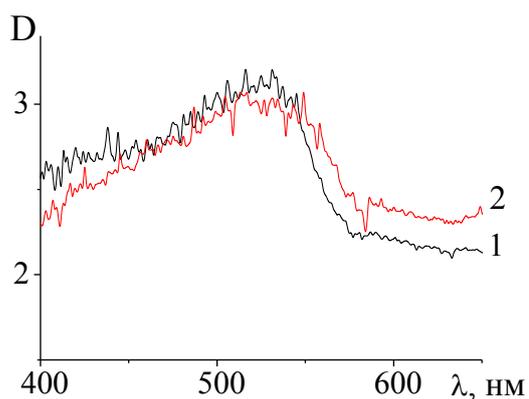


Рис. 42. Спектры поглощения в видимой области композита на основе ПЭВП с аморфным (1) и кристаллическим (2) TiO_2 после высушивания и выдерживания в водном растворе эозина Y при pH 6 с последующим удалением жидкой фазы. Концентрация красителя в растворе составляла 10^{-5} М.

Можно предположить, что отсутствие сорбции красителя системой ОПП- TiO_2 связано с наличием очень узких пор, сформировавшихся в поверхностных слоях композита в результате термической обработки в воде. Наличие таких пор препятствует проникновению крупных молекул красителя в объем полимерной матрицы. Этот результат согласуется с данными, полученными методом низкотемпературной сорбции азота о структурных изменениях в композите ОПП- TiO_2 после термической обработки в воде (табл.5).

Таким образом, в результате термической обработки в воде образцов с аморфным TiO_2 одновременно с кристаллизацией неорганического компонента происходит изменение параметров пористой структуры композитов (удельной поверхности, пористости, распределения пор по размерам), которое оказывает влияние на их сорбционные свойства.

Глава 5. Структура и свойства TiO_2 , полученного выжиганием полимерной матрицы из композита.

Из литературных данных известно, что для контролируемого формирования наночастиц с определенной кристаллической фазой и размером частиц широкое распространение находят два метода синтеза мезопористого TiO_2 : гидротермальный [77-82] и темплатный синтез.

Ранее (см. раздел 1.1) были рассмотрены методы получения TiO_2 , при проведении которых морфология наноразмерного TiO_2 контролировалась путем изменения условий реакций (концентрации реагентов, температуры, наличия модифицирующих агентов и стабилизирующих добавок).

Одним из наиболее перспективных методов получения материалов с заданной пористой микроструктурой является темплатный метод. Темплат или шаблон является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. Существуют две категории темплатного синтеза – “мягкого” и “жесткого”. Мягкие темплаты могут быть представлены гибкими органическими или биоорганическими системами, примером которых являются микроэмульсии, мицеллы, белки, тогда как жесткие темплаты - это структуры, которые могут представлять собой неорганические коллоиды или полимерные системы (гранулы). Следует отметить, что синтез частиц TiO_2 может происходить как внутри, так и на поверхности темплата, результатом чего является образование частиц разной морфологии. Удаление темплата из композита (выжиганием или вымыванием) приводит к образованию полости такого же размера и формы, как органическая мицелла. Как правило, использование темплатного синтеза позволяет получать мезопористые вещества с высокой удельной поверхностью.

При проведении “мягкого” темплатного синтеза частиц TiO_2 в качестве шаблона используют микроэмульсии или мицеллы, которые

могут выступать в качестве наноразмерных реакторов, в которых может происходить синтез частиц различных материалов [83-84]. В качестве прекурсоров при синтезе частиц TiO_2 используют алкоксиды, растворимые в углеводородных средах, их гидролиз внутри капель воды приводит к образованию наноразмерных частиц, которые стабилизированы ПАВами. [85]. В работе [86] в качестве нанореакторов, в которых происходило формирование частиц TiO_2 из тетраэтилортотитаната была использована микроэмульсия “вода-масло”. Полученные частицы кальцинировали при 600°C (анатаз) и 900°C (рутил), конечный размер частиц находился в интервале от 9 до 20 нм. В большинстве случаев, для получения кристаллических частиц с помощью “мягкого” темплатного метода необходимо проводить дополнительную кальцинацию.

Биоорганические молекулы также могут выступать в качестве темплатов и структурообразователей при формировании неорганических наночастиц с уникальной структурой [87]. В работе [88] в качестве темплата при получении частиц размером 9 нм использовали яичный альбумин. Авторами работы [89] был синтезирован мезопористый TiO_2 при использовании протамина в качестве темплата. Получаемый таким образом TiO_2 , являлся аморфным, с трудно контролируемой морфологией.

При использовании жестких темплатов (неорганических или полимерных материалов) возможно образование слоя TiO_2 на поверхности темплата, либо в объеме пористых материалов. Так, в работе [90] в качестве темплата использовали кристаллы Cu_2O . Гидролиз прекурсора (TiF_4) приводил к формированию слоя TiO_2 на поверхности кристаллов Cu_2O , при этом одновременно происходило травление некоторых слоев Cu_2O , образовавшейся при гидролизе кислотой HF . Дальнейшее травление кислотой приводило к полному растворению неорганического темплата. Полученные частицы TiO_2 являлись поликристаллическими и представляли собой агрегаты, размер которых можно регулировать путем

варьирования размеров нанокристаллов Cu_2O . В работе [91] в качестве темплата использовали пористый SiO_2 , в объеме которого происходило формирование TiO_2 . При получении частиц TiO_2 в пористый темплат предварительно вводили прекурсор (TiF_4), гидролиз которого проходил в присутствии HF (необходимое условие, при котором происходит снижение скорости зародышеобразования и позволяющее контролировать рост кристаллов внутри темплата). Удаление темплата (травлением NaOH) привело к получению мезопористого монокристаллического TiO_2 , обладающего высокой удельной поверхностью (рис. 43).

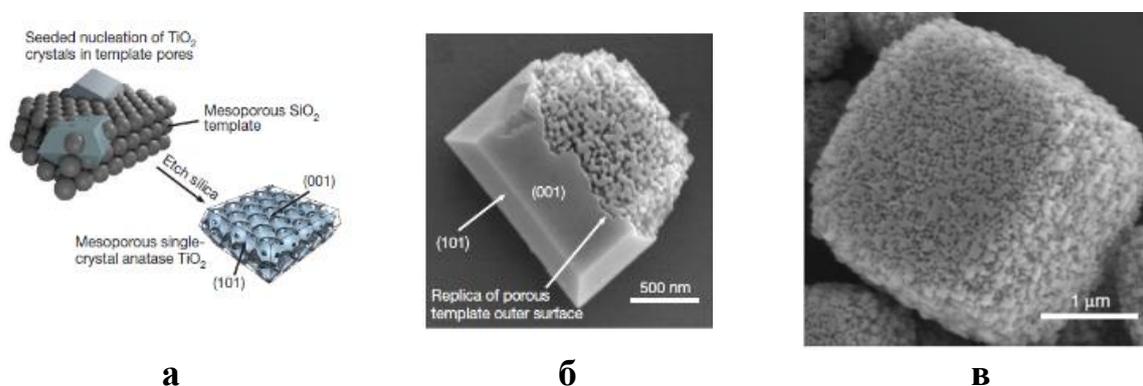


Рис. 43. а) Схема зарождения и роста мезопористого монокристалла TiO_2 в темплате SiO_2 ; б) рост монокристалла TiO_2 в объеме мезопористого темплата; в), г) мезопористые кристаллы TiO_2 , полученные после удаления неорганического темплата.

В качестве темплата может быть использована полимерная основа. Так, в работе [92] на частицы полистирола наносили буюксид титана, последующий гидролиз которого приводил к образованию неорганического слоя (TiO_2). Результатом удаления полимерного компонента (отжиг или растворение) являлось образование полых сфер диаметром от 100 до 500 нм.

В работе [93-94] осуществляли гидролиз прекурсора (изопропилата титана) в присутствии используемого в качестве темплата неионогенного ПАВ – плуроника P123 (триблок сополимер этиленоксид-пропиленоксид-этиленоксид). Темплат удаляли двумя способами – отжигом образцов при

180 °С в течение нескольких часов, либо вымыванием путем кипячения в растворителе (этаноле). Для кристаллизации аморфной фазы проводили дополнительный отжиг при 180°С в токе кислорода. Полученный TiO₂ характеризовался высокими значениями удельной поверхности (200 м²/г) и состоял из наноразмерных кристаллических частиц размером 3-10 нм, представлявших собой смесь анатаза и брукита.

Из литературных данных следует, что с помощью темплатного метода синтеза можно получить мезопористый TiO₂, обладающий высокой удельной площадью поверхности и состоящий из нанокристаллических фаз TiO₂ с заданной структурой. Материал с такими свойствами является перспективным фотокаталитическим компонентом и носителем для катализаторов.

Ранее было показано, что в результате реакции гидролиза и поликонденсации ИРТi в полимерных матрицах (ПП, ПЭВП), подвергнутых крейзингу, формируется гибридный нанокompозит, структура которого при определенных составах образована двумя взаимопроникающими сетками – сеткой, образованной фибриллизированным полимером и кристаллитами, выполняющими роль сшивок, и сеткой титановых оксополимеров, синтез которых прошел во взаимосвязанном объеме нанопор полимеров. Особенностью структуры такого композита является то, что оба компонента системы – как органический (крейзованная полимерная матрица), так и неорганический (TiO₂, заполняющий нанопоры полимера) находятся в высокодисперсном состоянии. Можно предположить, что удаление (вымывание, выжигание) полимерного компонента из композита будет приводить к получению неорганического остатка (TiO₂) с высокоразвитой удельной поверхностью. Как было показано выше (раздел 3.1.1), при нагревании полимерного композита с аморфным TiO₂ до 550°С органический компонент полностью выгорает, и оставшееся белое вещество представляет собой

кристаллический TiO_2 в модификации анатаз. На рисунке 44 представлена дифрактограмма порошка TiO_2 , полученного при выжигании органического компонента из полимерного композита (широкие рефлексы на дифрактограмме в области $2\theta=15-30^\circ$ принадлежат стеклянной подложке). Наличие на дифрактограмме рефлексов с максимумами ($2\theta^\circ$) 25,3; 37,9; 48,4; 53,9, относящихся соответственно к кристаллографическим плоскостям (101), (004), (200) и (105), указывает на то, что TiO_2 кристаллизуется в порах полимера в модификации анатаз (обладающий наибольшей фотокаталитической активностью по сравнению с другими фазами TiO_2 – рутилом и брукитом). Средний размер кристаллитов TiO_2 (областей когерентного рассеяния), рассчитанный по формуле Шеррера из полуширины рефлексов $2\theta = 25.2^\circ$ и 48.2° , составил величину 10 нм.

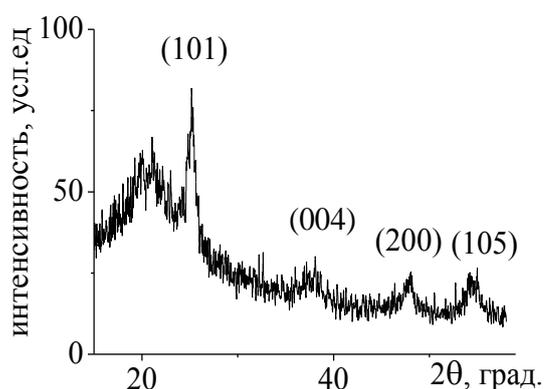


Рис. 44. Рентгеновская дифрактограмма порошка TiO_2 , полученного выжиганием органического компонента из композита ОПП - TiO_2 .

На рисунке 45 представлены ПЭМ и СЭМ-микрофотографии кристаллического TiO_2 , полученного после выжигания полимерной матрицы из композита на основе ОПП. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер частиц составляет величину около 10 нм и соответствует размеру кристаллитов TiO_2 .

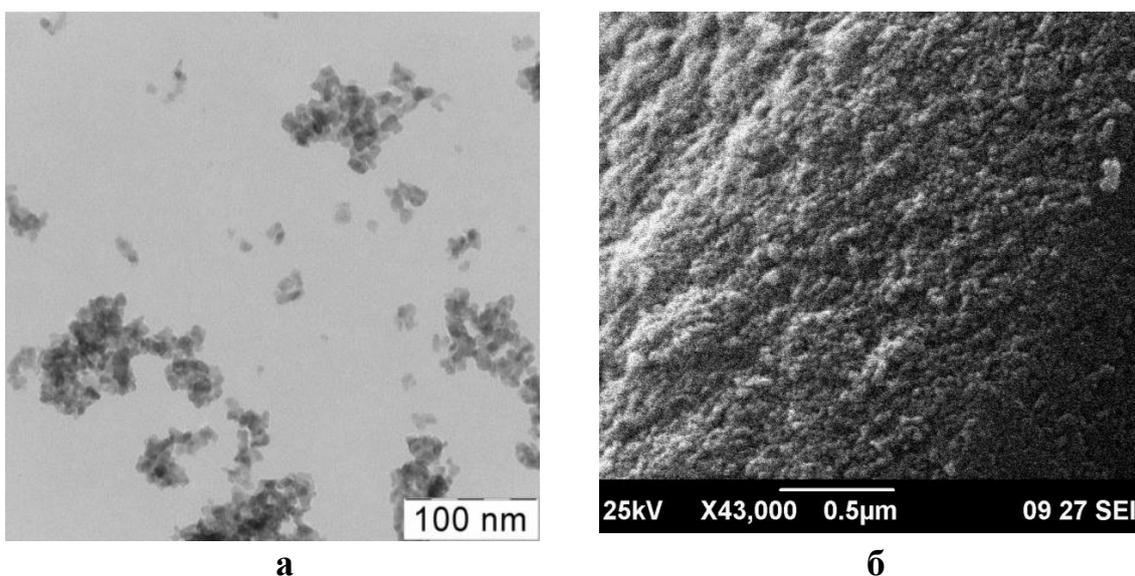


Рис. 45. ПЭМ-микрофотография (а) и СЭМ-микрофотография (б) TiO_2 , полученного после термодеструкции полимерной матрицы композита ОПП- TiO_2 .

Кристаллический TiO_2 , полученный в результате выжигания органической составляющей из композитов с разной морфологией (на основе ОПП и НПП) был охарактеризован методом низкотемпературной адсорбции азота. На рисунке 46 представлены изотермы адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам кристаллического TiO_2 после термообработки композита на основе ОПП. Как видно, изотермы адсорбции-десорбции характеризуются узким гистерезисом в области капиллярной конденсации адсорбата. Данный вид изотерм соответствует мезопористым системам [71]. Следует отметить, что полученный мезопористый TiO_2 обладает достаточно узким унимодальным распределением пор по размерам с максимумом 24 нм (рис. 46, б).

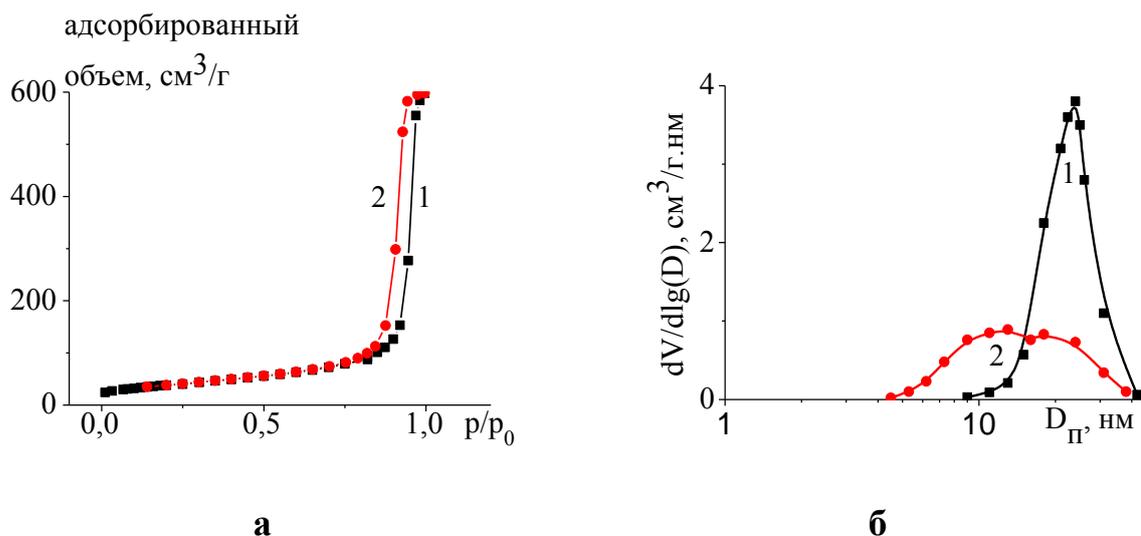


Рис. 46. а) изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77К на кристаллическом TiO_2 , полученном в результате выжигания матрицы ОПП из композита; б) распределение пор по размерам.

Значения удельной поверхности, пористости и размера пор, рассчитанные из сорбционных данных, приведены в табл. 6. Здесь же указаны соответствующие значения для кристаллического TiO_2 , полученного аналогичной термообработкой аморфного TiO_2 в свободном состоянии. Нагрев образцов проводили до 550°C с последующим отжигом в течение 30 мин.

Данные приведенной ниже таблицы 6 свидетельствуют о том, что кристаллическую модификацию TiO_2 , полученную в результате термообработки нанокомпозитов, можно отнести к мезопористым структурам – размер пор (13-24 нм) в диапазоне, соответствующем мезопористому состоянию (2–50 нм), высокие удельная поверхность и объем пор ($S_{\text{уд}} \sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} - 0,43-0,92 \text{ см}^3/\text{г}$). Причиной образования мезопор в данном случае является удаление из композита высокодисперсного полимерного материала, сформированного в результате крейзинга. Выгорание органической составляющей из нанокомпозита с такой морфологией приводит не только к кристаллизации неорганической фазы, но и к появлению в ней пористости.

Таблица 6. Параметры пористой структуры кристаллического TiO_2 , полученного термообработкой при температуре $550^\circ C$ нанокomпозитов (1-2) и аморфного TiO_2 , синтезированного в свободном состоянии (3).

Параметр Система	Способ получения кристаллического TiO_2	Содержание TiO_2 в композите, мас. %, (ТГА)	Пористость исходной полимерной матрицы, %	S уд., m^2/g	Vпор, cm^3/g	Dпор, нм	Dкр, нм (РФА)
(1) TiO_2	Термообработка композита ОПП- TiO_2	23	55	140	0,93	24	10 анатаз
(2) TiO_2	Термообработка композита НПП - TiO_2	18	50	137	0,55	3-18	10 анатаз
(3) TiO_2	Термообработка аморфного TiO_2	75		5,5	0,02	30	12 анатаз

Следует отметить, что в результате аналогичной термообработки аморфного TiO_2 , полученного гидролизом прекурсора в свободном состоянии, образуется кристаллический TiO_2 с низкими значениями удельной поверхности ($5,5 m^2/g$) и объема пор ($0,02 cm^3/g$), в десятки раз меньшими соответствующих величин для высокодисперсного TiO_2 (см. табл.)

Следовательно, наноструктурированную полимерную матрицу, сформированную методом крейзинга, можно использовать в качестве темплата для получения мезопористого кристаллического TiO_2 с высокими значениями пористости и удельной поверхности.

Лиофильные свойства высокодисперсного TiO_2 , образующегося при термообработке нанокomпозитов, исследовали путем проведения сорбции красителей из водных и углеводородных сред. На рисунке 47 приведены спектры в видимой области мезопористого TiO_2 до и после гидрофилизации в растворах красителей различной полярности. Данные рисунка 47 свидетельствуют о гидрофобной природе мезопористого кристаллического TiO_2 , который не поглощает молекулы красителя эозина Y из водной среды (кривая 2), но приобретает яркую окраску при

выдерживании в растворе красителя судана IV в гептане (кривая 1). Гидрофилизацию мезопористого кристаллического TiO₂ проводили путем последовательного выдерживания (в течение двух часов) порошкообразного TiO₂ в растворителях различной полярности – сначала в изопропиловом спирте, затем – в воде, либо UV-обработкой поверхности образца. Как следует из спектров поглощения в видимой области (рис.47, кривая 3), в результате такой обработки гидрофилизированный TiO₂ становится эффективным сорбентом полярных органических красителей, которые могут быть использованы в качестве сенсibilизаторов для TiO₂ к видимому диапазону электромагнитного излучения.

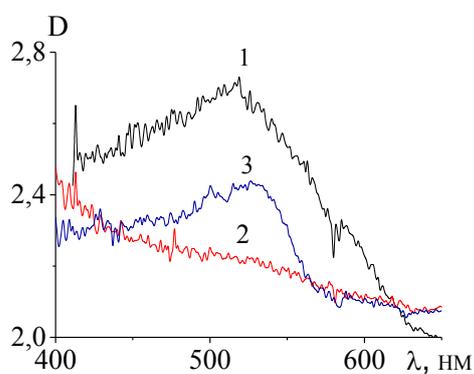


Рис. 47. Спектры в видимой области исходного мезопористого TiO₂ после выдерживания в растворе судана IV в гептане (1), в водном (рН 6) растворе эозина Y (2) и спектры гидрофилизированного мезопористого TiO₂ после выдерживания в водном (рН 6) растворе эозина Y (3) с последующим удалением жидкой фазы. Концентрация красителя в растворе 10⁻⁵ М.

Оценка фотокаталитической активности мезопористого TiO₂ была проведена на примере реакции разложения красителя фиолетового кристаллического под действием УФ-излучения (λ=312 нм). Оказалось, что скорость разложения органического красителя составляет величину 0,3 %/мин и сравнима с величиной скорости реакции (0,4 %/мин) на промышленном фотокатализаторе P25 фирмы Degussa.*

Таким образом, высокий уровень взаимной дисперсности полимерной матрицы и TiO₂ в композитах, сформированных с

* Результаты получены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при содействии д.х.н. Иванова В.К., которому автор выражает глубокую признательность.

использованием явления крейзинга, позволяет получать после удаления полимера высокодисперсный фотокаталитически активный сорбент – мезопористый TiO_2 в кристаллической модификации анатаз.

Глава 6. Влияние TiO_2 на термостабильность полимерных матриц

Термостабильность полимеров и композиционных материалов на их основе является одной из важнейших характеристик при выборе области применения. Изменения в полимерных материалах, возникающие при воздействии повышенной температуры и кислорода, содержащегося в воздухе, приводят к резкому падению физико-механических свойств, выделению низкомолекулярных продуктов, зачастую токсичных и пожароопасных [95]. Термоокислительные свойства полимеров зависят, главным образом, от химического состава и строения полимерной цепи, структуры (степени кристалличности и ориентации) материала, а также от природы и концентрации наполнителей.

Влияние TiO_2 на термостабильность ОПП

Полипропилен считается достаточно легко окисляемым и горючим материалом (кислородный индекс составляет 17.4) [96-97]. Это объясняется подвижностью атома водорода и метильной группы у третичного атома углерода. На первой стадии происходит процесс окисления метильных групп, в результате которого в ПП образуются и накапливаются гидропероксиды. Их разложение приводит к появлению свободных радикалов, которые начинают цепную реакцию окислительной деструкции, сопровождающуюся разрывом основной цепи полимера. Поэтому в ПП обязательно вводят различные стабилизаторы, антиоксиданты и антипирены. В настоящее время ведутся активные исследования по изучению влияния различных минеральных наполнителей на процесс окисления и горения ПП [98].

Имеется достаточно большое количество литературных данных о влиянии частиц TiO_2 на процессы термоокислительной деструкции ПП. В ряде работ [99-101] описывается стабилизирующее действие TiO_2 при термоокислении полипропиленовых пленок и волокон. Например,

введение 1,5 мас. % TiO_2 приводит к увеличению температуры начала потери массы ПП на 30°C и к росту кислородного индекса до 18-19. Расчеты эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции ПП показали, что в присутствии TiO_2 ее значение возрастает на 60-70%. [100]. Существуют работы, авторы которых отмечали увеличение термостабильности полипропилена в полимерных композитах при увеличении содержания фазы TiO_2 в диапазоне от 0,5; 1,5 и 3 [100] до 10, 20 и 40 мас. % [101]. В данных работах полимерные композиты были получены из расплава прямым смешением частиц кристаллического TiO_2 (размером от 15 до 40 нм) с полимерной основой, однако при больших содержаниях неорганического компонента в отсутствие стабилизаторов наблюдали агрегацию и неоднородное распределение частиц TiO_2 в полимерной матрице.

Таким образом, как следует из литературных данных, введение наночастиц TiO_2 в полиолефиновую матрицу (ПП, ПЭ), как правило, увеличивает ее термостойкость, однако при увеличении содержания TiO_2 возникают проблемы стабилизации частиц в полимере, связанные с предотвращением их агрегирования.

В настоящей работе было исследовано влияние фазы аморфного TiO_2 на процесс термоокислительной деструкции ПП в композитах, полученных методом делокализованного крейзинга. На рис. 48 представлены интегральные и дифференциальные кривые ТГА для ОПП (1), пористой пленки ОПП (2), аморфного TiO_2 и полимерных композитах (4, 5) с содержанием TiO_2 от 1 до 40 мас. % (по данным весового анализа). Из рисунка следует, что пористый образец (пористость ~50 об. %) начинает терять массу уже при 205°C , и пик скорости потери массы сдвигается на 25°C в область низких значений температуры. При этом полное разложение крейзованной пленки происходит при более высокой температуре (523°C), чем в блочных образцах (504°C).

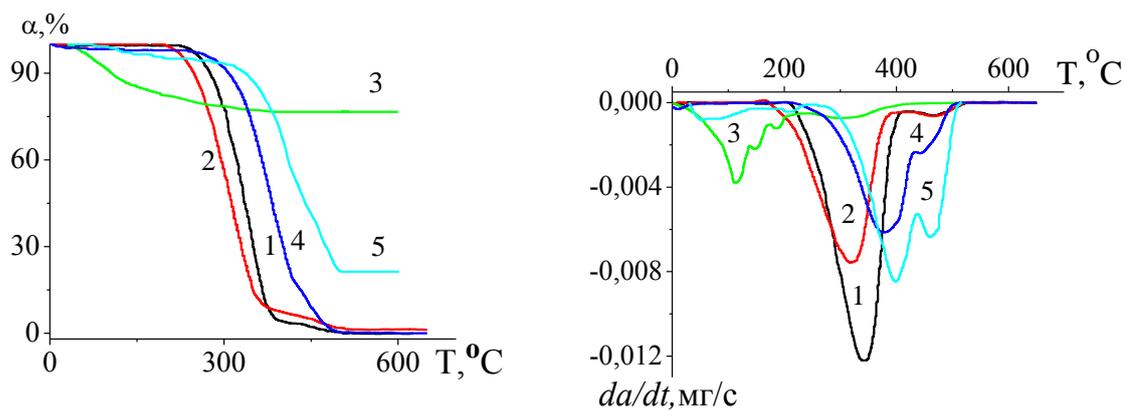


Рис. 48. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА: 1– пленка ОПП; 2–пленка пористого ОПП, полученного деформированием в изопропанолe на 200%; 3–аморфный осадок TiO_2 ; 4, 5 – композиты ПП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 12 (3) и 40 мас. % (4). Скорость нагревания 10 град/мин.

Эти данные указывают на то, что формирование высокодисперсной структуры по механизму крейзинга оказывает заметное влияние на термоокислительную деструкцию матрицы ОПП, несмотря на тот факт, что на момент начала потери массы образцами ОПП находится в расплавленном состоянии. Известно [102], что интенсивное накопление гидропероксидных групп, являющихся центрами окисления и при разложении которых образуются свободные радикалы, происходит уже при 130–140 °С. Поэтому одной из причин снижения температуры начала потери массы пористыми образцами можно назвать увеличение концентрации центров окисления из-за высокоразвитой межфазной поверхности и облегчение доступности внутреннего объема полимера для молекул кислорода.

Кривая 3 на рис. 48 относится к аморфному TiO_2 , полученному гидролизом $Ti(OC_3H_7)_4$ в свободном состоянии (аналогичным образом, как это проводили в матрице ОПП). Видно, что процесс термического разложения гидратированного TiO_2 интенсивно протекает в широкой

области температур от 30 до 520°C с пиками потери массы при 134 и 302°C.

Как было показано в главе 3, введение фазы TiO_2 при использовании механизма крейзинга практически не оказывает влияния на температуру плавления и степень кристалличности матрицы ОПП. Кривые ДСК (гл. 3.1.2.1., рис. 10) для исходной и наполненной пленок практически идентичны. Небольшое отличие в поведении композита состоит в том, что на кривой 2 (начиная с 40 °С) появляется размытый эндотермический пик, связанный с отщеплением адсорбированной воды на TiO_2 . Действительно, исследование композиционных образцов методом ТГА (рис. 48, кривые 4, 5) показало, что в интервале от 40 до 150°C наблюдается низкотемпературный пик, соответствующий потере массы ~5 мас. %.

Как следует из рис. 48 (кривые 4, 5), при введении в полимерную матрицу аморфного TiO_2 происходит смещение температуры начала интенсивной потери массы и температуры максимальной скорости (пика потерь) в область более высоких температур. Пик потерь, соответствующий максимальной скорости потери массы для композитов с содержанием аморфного TiO_2 12 и 40 мас. % смещается на 50 и 60°C соответственно, а температура начала интенсивной потери массы – на 30°C. Можно отметить, что процесс деструкции композитов ПП- TiO_2 , сопровождающийся потерей массы, протекает в две стадии. Поскольку вторая стадия начинается примерно с 430°C, когда фаза TiO_2 в основном перестает терять массу, можно предположить, что на первой стадии происходит деструкция легкодоступных мест в полимерной матрице, а на второй разлагаются труднодоступные для кислорода области и сшитые структуры. Результаты исследований композитов с разным содержанием аморфной фазы TiO_2 представлены в табл. 7. Как видно из табл. 7, с увеличением содержания TiO_2 температура начала разложения полимерной матрицы ($T_{\text{нач.}}$) сначала возрастает (по сравнению с пористым

образцом ОПП), затем при содержании TiO_2 40 мас. % немного уменьшается. Температура максимальной скорости потери массы (T_{max}) в композитах выше, не только по сравнению с пористой матрицей крейзованного полимера, но и по сравнению с исходным ПП. При этом значение T_{max} не сильно меняется в зависимости от состава композита. Температура, отвечающая завершению процесса разложения композита ($T_{\text{кон}}$), ниже на 10-15°C соответствующей температуры для исходной и деформированной пленок ОПП.

Таблица №7. Данные ТГА исходной пленки ПП, матрицы ОПП и композитов ОПП- TiO_2 , с различным содержанием неорганической фазы.

Образец	Содержание аморфного TiO_2	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	Остаток после выжигания полимерной матрицы ($\text{TiO}_2\text{кр}$), мас. %
ОПП	-	229	353	517	-
ОПП 200%	-	205	334	523	-
ОПП-TiO_2	1,0	213	391	495	0,7
ОПП-TiO_2	12	242	385	508	7
ОПП-TiO_2	40	233	397	505	23
TiO_2 ам	100	30	134	520	75

Таким образом, введение TiO_2 увеличивает термостабильность композитов на основе ОПП по сравнению с исходной пористой матрицей, а именно повышается температура начала потери массы и температура максимальной скорости разложения полимера.

Влияние TiO_2 на термостабильность ПЭВП

Полиэтилен относится к классу горючих материалов (кислородный индекс составляет 19,3) [103]. Из литературных данных известно [103], что для ПЭВП характерен трехстадийный механизм процесса термоокисления ПЭВП. На первой медленной стадии молекулы кислорода дифундируют к

активным центрам (к границам межкристаллитных областей, поверхностным дефектам или границам пор) и капсулируются в порах полимерной матрицы. На этой стадии капсулированный кислород начинает окислять полимер, образуя первичные радикалы. На данной стадии наряду с процессом разрыва основных цепей конкурируют рекомбинационные процессы, например химические сшивки, замедляющие общую скорость потери массы. На второй стадии происходит окисление макромолекул по радикальному механизму, полимер теряет основную массу. На третьей стадии происходит окисление труднодоступных областей полимера.

Ранее [103] было исследовано влияние степени деформации ПЭВП, полученного по методу делокализованного крейзинга, на процессы термоокислительной деструкции. Как было показано, при увеличении пористости полимер начинает терять массу при более низких температурах, с ростом же ориентации полимера при увеличении степени вытяжки температура максимальной скорости потери массы увеличивается на 50°C по сравнению с исходным недеформированным ПЭВП.

В настоящей работе проведено исследование влияния аморфного TiO_2 на процессы термоокислительной деструкции ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга. На рис. 49 представлены интегральные и дифференциальные кривые ТГА для исходной и пористой пленки ПЭВП ($\epsilon=200\%$) и композитов на основе матрицы ПЭВП с различным содержанием аморфного TiO_2 (кривые 3, 4). Из представленных данных видно, что исходный (1) и пористый (2) ПЭВП начинают терять массу при 246 и 251°C, а полное разложение обоих образцов происходит при 550 и 537 °C соответственно. Вместе с тем пик максимальной скорости потери массы в пористом ПЭВП сдвигается на 110°C в область высоких значений температуры по сравнению с исходным ПЭВП. Стоит отметить, что исходный недеформированный ПЭВП

интенсивно теряет массу в области 300-450°C с одним максимум скорости потери и небольшим плечом, а в пленке пористого ПЭВП, полученного деформированием на 200%, соответствующий пик находится в интервале 350-500°C.

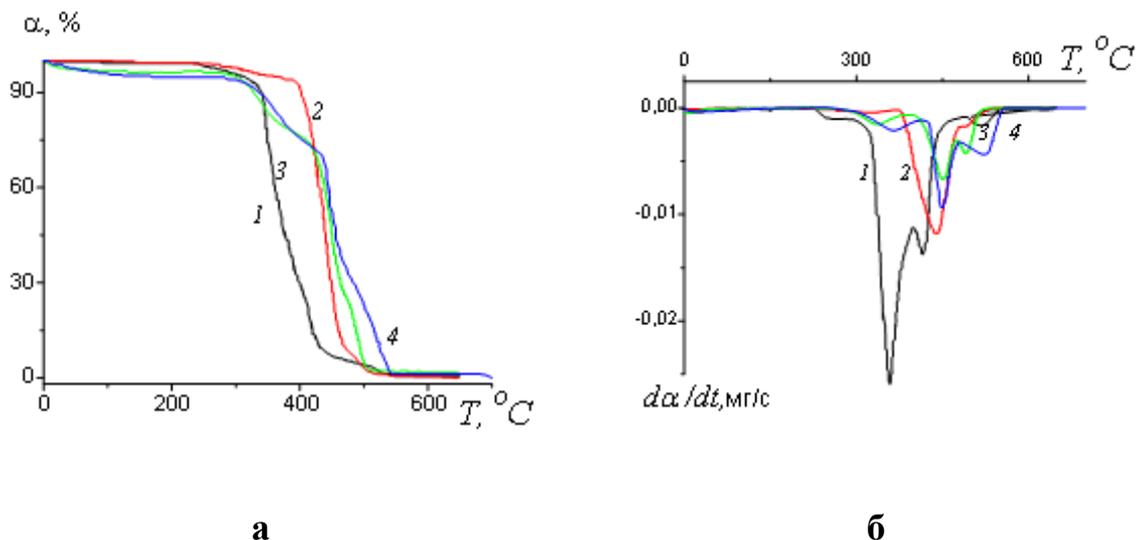


Рис. 49. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА: 1– исходная пленка ПЭВП; 2 – пористая пленка ПЭВП, полученная деформированием в гептане на 200%; 3, 4 – композиты ПЭВП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 12 (3) и 31 мас. % (4). Скорость нагревания 10 град/мин.

Композиты с аморфным TiO_2 (12 и 31 мас.%) начинают терять массу при 280°C (пористый ненаполненный ПЭВП – при 250°C), при этом потеря массы происходит в достаточно широком интервале температур. Максимальная скорость потери масс (пик потери) для композитов происходит при 454-456°C, что несколько превышает значение для пористой матрицы ПЭВП. Изменение вида дифференциальных кривых для пленок ПЭВП может быть связано с физико-химической модификацией ПЭВП при его деформировании в ААС с последующей термической обработкой.

Результаты исследований методом ТГА композитов на основе матрицы ПЭВП с разным содержанием аморфного TiO_2 представлены в табл. 8.

Таблица 8. Данные ТГА матриц ПЭВП и композитов ПЭВП- TiO_2 , с различным содержанием неорганической фазы.

Образец	Содержание аморфного TiO_2	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{мах}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон.}}, ^\circ\text{C}$	Остаток после выжигания полимерной матрицы, (TiO_2 кр), мас. %
ПЭВП исх.	-	246	363	555	-
ПЭВП 200%	-	250	448	537	-
ПЭВП- TiO_2	4,1	293	440	534	2,4
ПЭВП- TiO_2	12	283	454	524	7
ПЭВП- TiO_2	31	280	456	556	18

Как видно из табл. 8, введение TiO_2 приводит к возрастанию температуры начала разложения полимерной матрицы ($T_{\text{нач.}}$) приблизительно на 30°C по сравнению с крейзованным образцом. Максимальная скорость потери массы ($T_{\text{мах}}$) в композитах выше, чем в крейзованном образце и в исходной пленке ПЭВП. Однако, значения температур $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{мах}}$ практически не меняются в зависимости от содержания TiO_2 в композите.

Таким образом, TiO_2 способствует возрастанию термостойкости композита ПЭВП- TiO_2 по сравнению как с исходной пленкой, так и крейзованной полимерной матрицей.

Можно полагать, что одним из факторов, приводящих к возрастанию термостабильности композитов по сравнению с ненаполненными полимерными матрицами, является сложное строение фазы TiO_2 , образующейся по реакции гидролитического разложения из алкоголята. Данная система легко удерживает воду в адсорбированном состоянии. Поэтому стабилизирующее действие TiO_2 , содержащего воду и остаточные изопророксильные группы, может быть обусловлено выделением воды при термическом разложении. Так, массовая доля сухого остатка,

относящегося к чистому TiO_2 , после нагревания исходного осадка TiO_2 составляет только 77 мас. % (рис. 48 (а), кривая 3), т.е. остальное – это вода и CO_2 , который образуется в результате термического окисления оксоалкокси-производных титана. Кроме того, стабилизирующее действие наполнителя в низкотемпературной области, где, как было показано ранее, начинает интенсивно окисляться пористая крейзованная матрица ПП, может быть связано с дезактивацией образующихся радикалов на его поверхности.

Таким образом, введение фазы TiO_2 , значительно увеличивает термостабильность композитов, полученных на основе матриц ОПП и ПЭВП по сравнению с исходными и пористыми полимерными матрицами. Формирование наночастиц TiO_2 путем гидролитического разложения алкоголята титана непосредственно в порах полимерных матриц может существенно изменять их термостабильность в зависимости от содержания неорганического компонента. Наибольшее увеличение температуры начала разложения полимерной матрицы составляет 30-40°C для полимерных композитов ОПП- TiO_2 и ПЭВП- TiO_2 относительно соответствующих значений для пористых полимерных матриц.

Глава 7. Структура и свойства нанокompозитов ПЭВП-ZnO, полученных методом крейзинга.

Нанокристаллический ZnO является многофункциональным неорганическим материалом, привлекающим все большее внимание в последние годы в связи с его значительной физической и химической стабильностью, высокой каталитической и антибактериальной активностью. ZnO принадлежит к классу широкозонных полупроводников, ширина запрещенной зоны составляет 3.37 эВ, что обеспечивает эффективное поглощение света УФ диапазона ($\lambda < 370$ нм) [104-106]. Переход ZnO в наноразмерное состояние сопровождается изменением ряда имеющихся и появлением принципиально новых функциональных свойств (существенному изменению фотофизических и фотохимических свойств данного материала). Это закономерно обуславливает значительный интерес, проявляемый в последнее время к наноматериалам на основе ZnO. Полимерные композиты с ZnO являются многообещающими функциональными материалами с обширной сферой возможных применений в качестве сенсоров, светоизлучающих диодов и лазеров с регулируемой (в зависимости от допирования или размера частиц) длиной волны излучаемого света, прозрачных покрытий для защиты от УФ-излучения, люминесцентных устройств, солнечных батарей, пьезоэлектрических устройств и т.д.

Большой интерес представляют оптические свойства наноразмерного ZnO. При этом очень важно уметь контролировать размер частиц ZnO, т.к. от этого зависят оптические параметры, например, люминесцентные характеристики квантовых точек ZnO [107-111]. Введение наночастиц ZnO может сопровождаться существенным изменением свойств полимерной матрицы (например, оптических, механических характеристик, термостабильности), обусловленных взаимодействием наполнителя с полимером на наноуровне, при этом существенное значение имеют размер

и структура дисперсной фазы, а также однородность ее распределения в объеме полимера. Эти факторы оказывают решающее значение на свойства композитов и возможности их практического использования.

На данный момент разработано большое количество методов синтеза наночастиц ZnO: термическое разложение солей цинка, газофазное осаждение, гидротермальный синтез и др. Наиболее простым и экономичным методом получения наноматериалов на основе ZnO являются гидротермальный метод [112-113] синтеза и синтез из спиртовых растворов. Следует отметить, что синтез из спиртовых растворов реализуется при комнатной температуре и позволяет контролировать размер и форм-фактор полученных наночастиц [107, 114].

Из литературных данных известно о получении полимерных нанокомпозитов с ZnO из водного раствора. В работе [115] были приготовлены полимерные композиты с ZnO на основе матрицы ПВС, характеризующиеся широким распределением частиц по размерам (20-150 нм).

Для создания композитов с достаточно однородным распределением и регулируемым размером частиц необходимо препятствовать процессу их агрегации. С этой целью проводят либо модификацию поверхности неорганических частиц, либо вводят соответствующие добавки, позволяющие снизить поверхностную энергию на межфазной границе и повысить совместимость полимера и неорганического компонента. Так, в работах авторов [116-118] при получении гибридных композитов с целью достижения более высокой степени дисперсности наполнителя проводили модификацию частиц ZnO кремнийорганическими соединениями. На основе модифицированных частиц ZnO и растворов ПММА были получены нанокомпозиты с массовым содержанием неорганического компонента 10 мас. % и размером частиц ZnO в интервале от 15 до 100 нм.

Для достижения высокой степени дисперсности наночастиц в композите используют специальные добавки – такие как алкилтиолы, полимерные мицеллы [119-120]. Роль этих веществ состоит в предотвращении взаимодействия неорганических частиц друг с другом, препятствии их агрегации и укрупнению. Это позволяет получать композиты однородные по составу и с регулируемым размером частиц.

Возможно получение нанокомпозитов из расплава полимера в присутствии соответствующих добавок. Так, введение ZnO в расплав ПП и полиоксиметилена (ПОМ) в присутствии модифицированного полимерного компонента (блоксополимера этиленоктена и вышеуказанных полимеров) позволило получить композиты с содержанием ZnO до 5 мас. %, демонстрирующие улучшенные механические свойства. [121].

Одним из часто применяемых методов создания нанокомпозитов с ZnO является полимеризация мономера в присутствии модифицированных частиц ZnO. Авторы работ [122-123] синтезировали композиции ПММА с частицами ZnO, модифицированными трет-бутилфосфоновой кислотой, путем полимеризации метилметакрилата. При увеличении содержания ZnO происходило увеличение термической стабильности композитов и способности к поглощению UV-излучения. Методом полимеризации [116] были получены композиции с ZnO на основе полигидроксиэтилметакрилата. Размер модифицированных частиц ZnO составил 2,2 нм, а немодифицированных увеличивался в течение времени от 2,1 до 5,2 нм.

Таким образом, для формирования нанокомпозитов с ZnO, как правило, необходимо проводить модификацию поверхности неорганических частиц, либо вводить специальные добавки, улучшающие совместимость полимерного и неорганического компонентов и способствующие стабилизации неорганических частиц в полимерной матрице.

В настоящей работе с помощью метода крейзинга были получены нанокомпозиты ПЭВП-ZnO разного состава и различной степени дисперсности неорганической фазы, которые затем были использованы в качестве подложек для создания на них 1D структур ZnO. Использование ПЭВП в качестве подложки для наночастиц ZnO позволит сформировать гибкие наноструктуры для оптоэлектронных устройств, сочетающие в себе преимущества как полимера (хорошие механические свойства, химическая инертность, относительно низкая стоимость), так и полупроводникового слоя ZnO [124].

7.1. Метод синтеза полимерных нанокомпозитов, содержащих ZnO

Крейзинг ПЭВП проводили в гептане, степень деформации составляла 200%. Образец, подвергшийся деформации, фиксировали в круговой рамке для предотвращения усадки и переносили в раствор изопропилового спирта на 30 мин.

Как и в случае приготовления композитов с TiO₂, использовали 2 метода синтеза наночастиц ZnO *in situ* в полимерной матрице:

- а) метод противоточной диффузии;
- б) метод последовательных обработок

Метод противоточной диффузии

При приготовлении полимерного композита с ZnO предварительно сформированную пористую пленку (пористость 60%, близкая к максимальной для ПЭВП) помещали в качестве разделительной мембраны между двумя диализными ячейками с растворами реагентов, необходимыми для проведения реакции (рис. 50). Объем диализных ячеек был подобран таким образом, чтобы концентрация реагентов в них практически не изменялась в течение всего процесса. Реагенты растворяли либо в абсолютном этиловом спирте, либо в воде. При

использовании абсолютированного спирта в качестве растворителя пористую полимерную мембрану предварительно выдерживали в абсолютированном спирте. Затем одну ячейку заполняли раствором ацетата цинка (концентрация 0.1М для водного и 0.05М для спиртового раствора), вторую – раствором гидроксида натрия (0.03М для водного и 0.015М для спиртового раствора). Концентрацию исходных веществ подбирали таким образом, чтобы формирование неорганической фазы происходило в объеме полимерной матрицы. Время синтеза варьировали от 0,5 до 24 час.

При синтезе в среде абсолютированного спирта непосредственным продуктом реакции в результате диффузии реагентов в полимерной матрице является ZnO [125]:



При проведении синтеза в водной среде сначала образуется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который после проведения термической обработки в воде при 100°C (в течение 0,5-1 ч) переходит в ZnO [112].



Термофиксацию полученных композитов и удаление растворителей проводили в изометрических условиях при 110°C.

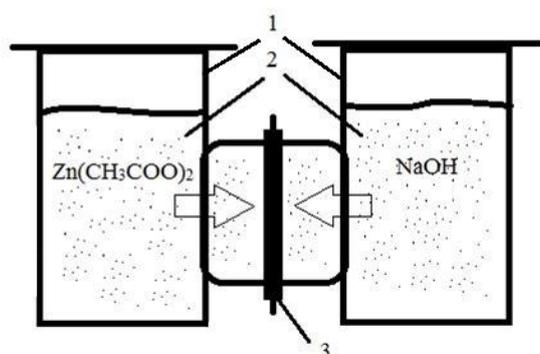


Рис. 50. Схема синтеза композита с наночастицами ZnO в полимерной матрице методом противоточной диффузии (1-диализные ячейки, 2-реагенты, 3-круговая рамка с пористой полимерной матрицей).

При использовании метода последовательных обработок, предварительно приготовленную (крейзованную) матрицу ПЭВП сначала выдерживали в растворе ацетата цинка в абсолютном спирте в течение 24 часов при комнатной температуре, а затем переносили в 0,1М раствор гидроксида натрия и оставляли при аналогичных условиях (один цикл обработки). Для того чтобы сформировать достаточное количество неорганической фазы в полимерной матрице был опробован вариант синтеза, при котором проводили многоцикловую обработку исходной крейзованной матрицы ПЭВП растворами реагентов в спиртовом растворе (максимальное количество проведенных циклов – 10).

Состав композитов

На рисунке 51 приведена зависимость содержания ZnO в матрице ПЭВП от времени проведения противоточной диффузии с использованием водных растворов прекурсоров. Как следует из представленных данных, за первые 6 час. содержание неорганической фазы в полимерной матрице возрастает до 28 мас. %, затем скорость накопления продукта реакции в полимерной матрице со временем существенно замедляется. Максимальное количество ZnO в ПЭВП составило 35 мас. % (время реакции 1 сутки).

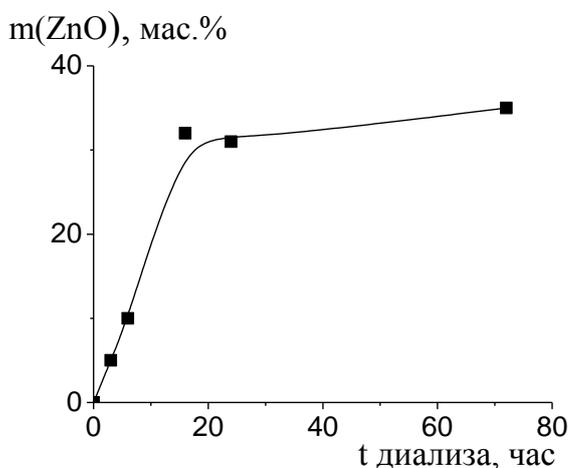


Рис. 51. Кинетика образования ZnO в ПЭВП ($\epsilon=200\%$) при синтезе из водных растворов с использованием метода противоточной диффузии. Концентрация $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ – 0,1 М, NaOH – 0,03М.

Аналогичным образом, методом противоточной диффузии были получены композиты с ZnO при использовании растворов реагентов в абсолютном спирте (максимальное содержание ZnO – 33 мас. %, время реакции – 1 сутки).

При проведении многоциклового обработки пористой пленки ПЭВП спиртовыми растворами реагентов (число циклов 10) максимальное содержание неорганической фазы составило 12%, однако, этот метод требует большего количества времени.

Таким образом, метод противоточной диффузии оказался вполне эффективным для получения композитов на основе ПЭВП различного состава (содержание ZnO до 35 мас. %) с использованием соответственно, как спиртовых, так и водных растворов прекурсоров. Содержание ZnO в композите определяется длительностью проведения реакции (при фиксированном соотношении концентраций исходных реагентов).

7.2 Структура нанокомпозитов ПЭВП-ZnO

Фазовое состояние ZnO в крейзованной полимерной матрице было исследовано методом рентгеновского рассеяния. На рисунке 52 представлены данные РФА ненаполненной матрицы ПЭВП (1) и нанокомпозитов с ZnO на ее основе, полученных из абсолютного спирта (2) и из водного раствора после проведения гидротермальной обработки (3). Рефлексы в области $21,51^\circ$ и $23,91^\circ$ относятся к ПЭВП. Присутствие на дифрактограммах (2,3) рефлексов с максимумами (2θ) $31,74^\circ$; $34,39^\circ$; $36,24^\circ$, относящихся соответственно к кристаллографическим плоскостям (100), (002), (101), указывает на наличие кристаллитов ZnO в полимерной матрице в гексагональной модификации типа вюрцит [JCPDS-ICDD Database]. Средний размер кристаллитов ZnO, рассчитанный по формуле Шеррера из полуширины рефлексов $2\theta = 31,74^\circ$ и $34,39^\circ$, составил величину соответственно 23 и 27

нм для образцов, полученных из водного раствора (содержание ZnO – 30 мас. %) и 18-20 нм в композитах, полученных из спиртового раствора (12 мас. %). Следует отметить, что меняя концентрацию щелочи в диализной ячейке, можно регулировать размер кристаллитов ZnO. Так, при увеличении концентрации щелочи в спиртовом растворе от 0,015 до 0,1 М размер кристаллитов ZnO уменьшается с 18-20 до 7-9 нм. Этот факт может быть связан с возрастанием скорости зародышеобразования по сравнению со скоростью роста кристаллов, что должно приводить к формированию более мелких кристаллитов ZnO.

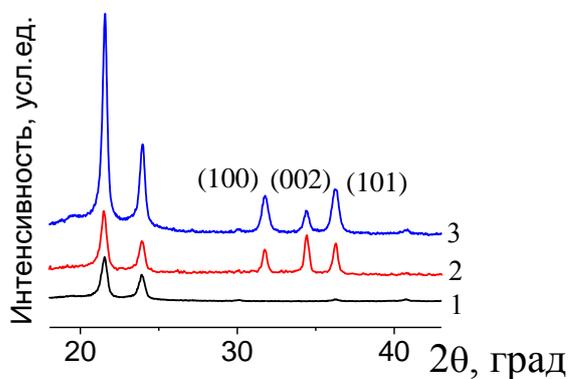
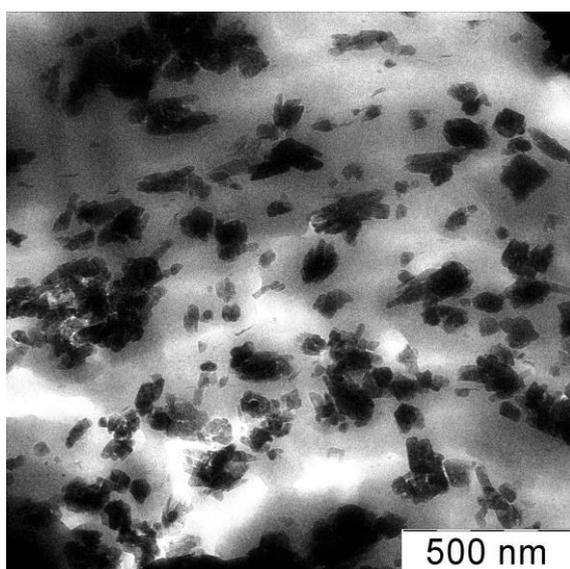
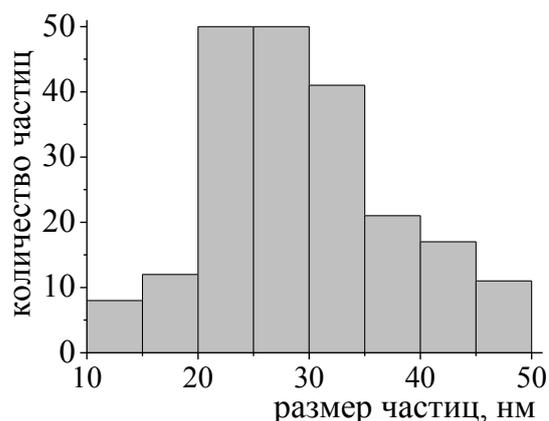


Рис. 52. Рентгеновские дифрактограммы крейзованного ПЭВП (1); композитов ПЭВП – ZnO, синтезированных методом противоточной диффузии из водного раствора после термической обработки в воде (2) и из спиртового раствора (3). Содержание ZnO в композите составляет соответственно 30 и 12 мас. %.

Данные РФА были сопоставлены с данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунках 53-54 представлены ПЭМ-микрофотографии и гистограммы композитов на основе матриц ПЭВП, полученных из водного (а) и спиртового (б) растворов. Согласно данным ПЭМ, средний размер частиц ZnO в композите, полученном из водного раствора составил 27 ± 5 нм (рис. 53, б), из спиртового раствора - 18 ± 2 нм (рис. 54, б).

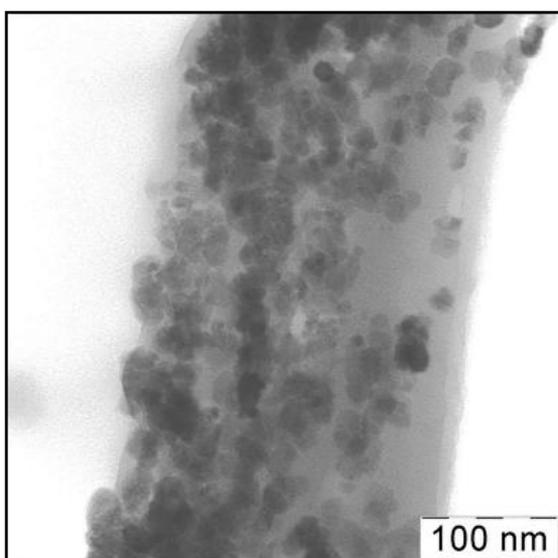


а

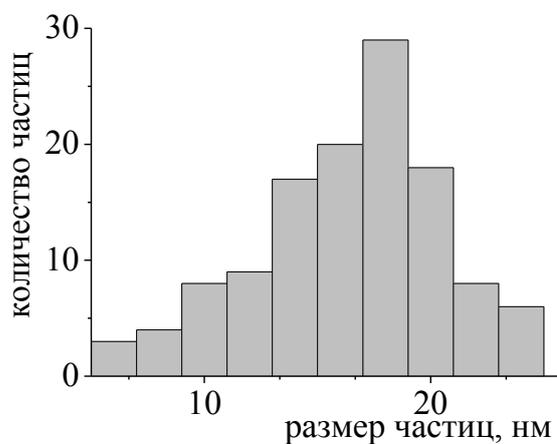


б

Рис. 53. а) ПЭМ-микрофотография ультратонкого среза нанокompозита ПЭВП-ZnO, полученного из водного раствора. Содержание ZnO в композите составляет 35 мас. %. б) Распределение наночастиц ZnO по размеру в композите ПЭВП-ZnO.



а



б

Рис. 54. а) ПЭМ-микрофотография ультратонкого среза нанокompозита ПЭВП-ZnO, полученного из спиртового раствора. Содержание ZnO в композите составляет 12 мас. %. б) Распределение наночастиц ZnO по размеру в композите ПЭВП-ZnO.

Средний размер частиц находится в хорошем соответствии со средним значением кристаллита, определенным ранее методом

рентгеновского рассеяния, что позволяет рассматривать частицы ZnO как монокристаллические. Отметим, что размер кристаллитов (частиц) ZnO изменяется в зависимости от его содержания в полимерной матрице. Так, в композитах, полученных из водных растворов, размер кристаллитов ZnO уменьшается с 38 до 20-25 нм при увеличении его содержания в образце от 4 до 35 мас. %.

Таким образом, во всем исследованном диапазоне составов композитов, размер кристаллитов ZnO, синтезированного в среде абсолютного спирта, остается меньше размера кристаллитов ZnO, полученного из водных растворов.

Дополнительные исследования структуры нанокompозитов в зависимости от условий синтеза были проведены методом ИК-спектроскопии. На рис. 55 представлены ИК-спектры исходной матрицы ПЭВП (1), композитов ПЭВП–ZnO, синтезированных из спиртового (2) и водного растворов (3). ↑

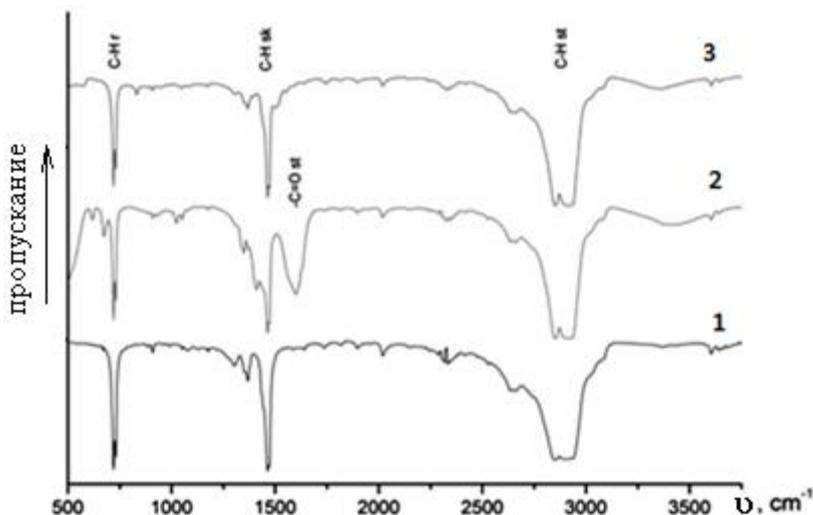


Рис. 55. ИК-спектры исходной полимерной матрицы ПЭВП (1); полимерных композитов ПЭВП–ZnO, синтезированных из спиртового (2) и водного растворов (3).

Как следует из представленных данных, в ИК-спектре исходной матрицы ПЭВП (рис.55, кривая 1) имеются три интенсивные полосы поглощения: $2926/2853\text{cm}^{-1}$ (валентные колебания связи С–Н), $1473/1463\text{cm}^{-1}$ (ножничные колебания связи С–Н) и $730/720\text{cm}^{-1}$ (маятниковые колебания связи С–Н). В ИК-спектре композита, полученного из

спиртового раствора (рис. 55, кривая 2), в отличие от спектра композита из водной фазы (рис. 55, кривая 3), появляется пик при 1600 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям ($\nu_{\text{C=O}}$) ацетатной группы, координированной с металлом. Появление этой полосы поглощения часто наблюдается при синтезе наночастиц ZnO из раствора в абсолютном спирте и может быть связано с присутствием ацетатных групп на поверхности частиц ZnO [125].

Морфология композитов ПЭВП- ZnO

Распределение ZnO в композитах было исследовано, используя СЭМ-микроскопию в сочетании с рентгеновским микроанализом. На рисунке 56 приведены СЭМ-снимки композита ПЭВП-ZnO, полученного методом противоточной диффузии из водного раствора (содержание неорганической фазы 30 мас. %), и карта распределения Zn по сечению образца (светлая область на микрофотографии соответствует части композита, содержащей Zn). Согласно данным СЭМ, для композитов, полученных из водного раствора, характерно слоистое распределение ZnO в полимерной матрице.

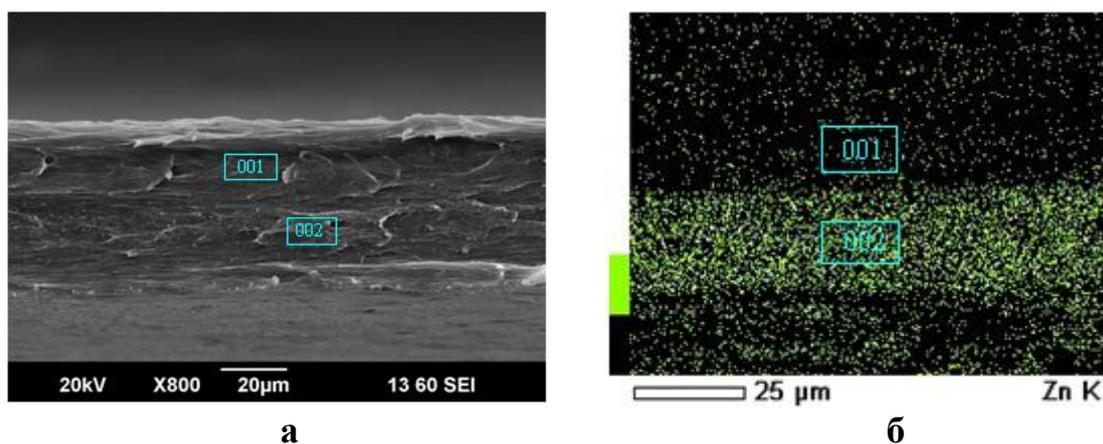


Рис. 56. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ПЭВП-ZnO (35 мас. % ZnO), полученного из водного раствора; б) карта распределения Zn по сечению образца ПЭВП- ZnO.

Спектры характеристического рентгеновского излучения композита ПЭВП-ZnO (рис. 57) подтверждают наличие неорганического компонента (Zn) в локализованной области (002) и его отсутствие в области (001), т.е. формирование слоевой структуры. С учетом слоевой локализации ZnO внутри полимерной матрицы его объемная доля в слое полимера составляет величину 70 мас. %

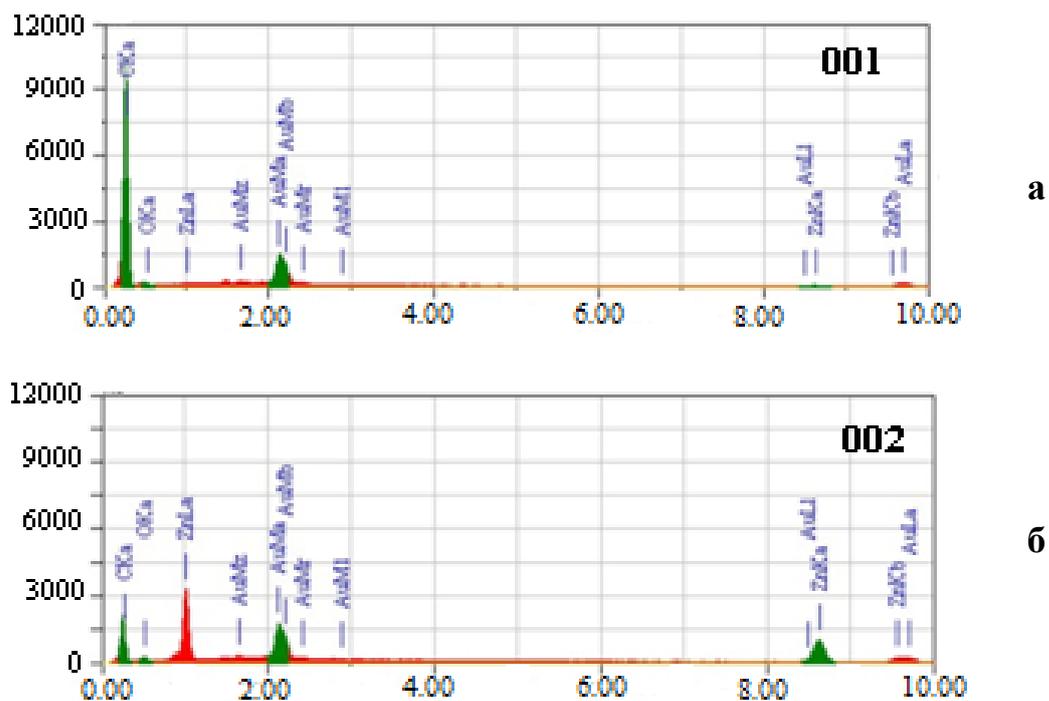


Рис. 57. Спектры характеристического рентгеновского излучения (EDX) композита ПЭВП-ZnO (30 мас. % ZnO) в локализованных областях 001 и 002.

Иная картина наблюдается для композитов, синтезированных с использованием спиртовых растворов реагентов. На рис. 58 представлены СЭМ-микрофотографии композита ПЭВП-ZnO, полученного методом противоточной диффузии из абсолютного спирта (содержание неорганической фазы – 30 мас. %), и карта распределения Zn по сечению образца. Согласно этим данным, для композитов, полученных из абсолютного спирта, характерно однородное распределение ZnO в полимерной матрице.

Различие в морфологии композитов, синтезированных из водных и спиртовых растворов, может быть обусловлено разным соотношением скорости диффузии и скорости реакции прекурсоров в полимерной матрице. Можно полагать, что скорость диффузии реагентов при синтезе из спиртового раствора существенно больше скорости реакции, и компоненты успевают продиффундировать по всему объему образца, что обеспечивает равномерное распределение продукта реакции (ZnO) в полимерной матрице. В водных растворах более высокая скорость диффузии гидроксильных ионов по сравнению с гидратированными Zn^{+2} -ионами приводит к формированию слоя $Zn(OH)_2$ (переводимого затем в ZnO), локализованного у поверхности образца, которая контактирует с раствором ацетата цинка.

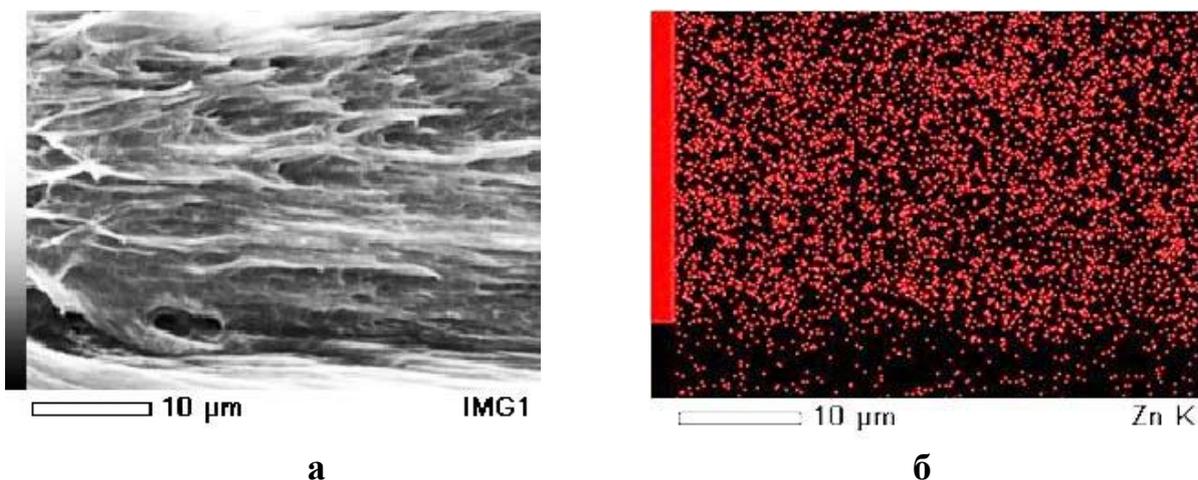


Рис. 58. а) СЭМ-микрофотография поверхности хрупкого скола композита ПЭВП-ZnO (30 мас. % ZnO), полученного из спиртового раствора; б) карта распределения Zn по сечению образца ПЭВП- ZnO.

Детальная картина, характеризующая морфологию композита ПЭВП-ZnO, хорошо видна на микрофотографии поверхности хрупкого скола образца ПЭВП-ZnO, полученного из абсолютированного спирта (рис. 59). На микрофотографии можно видеть частицы ZnO размером 50-70 нм, представляющие собой, по-видимому, агрегаты первичных частиц

(кристаллитов) ZnO размером 18-20 нм, идентифицированных ранее методами ПЭМ и рентгеновского рассеяния.

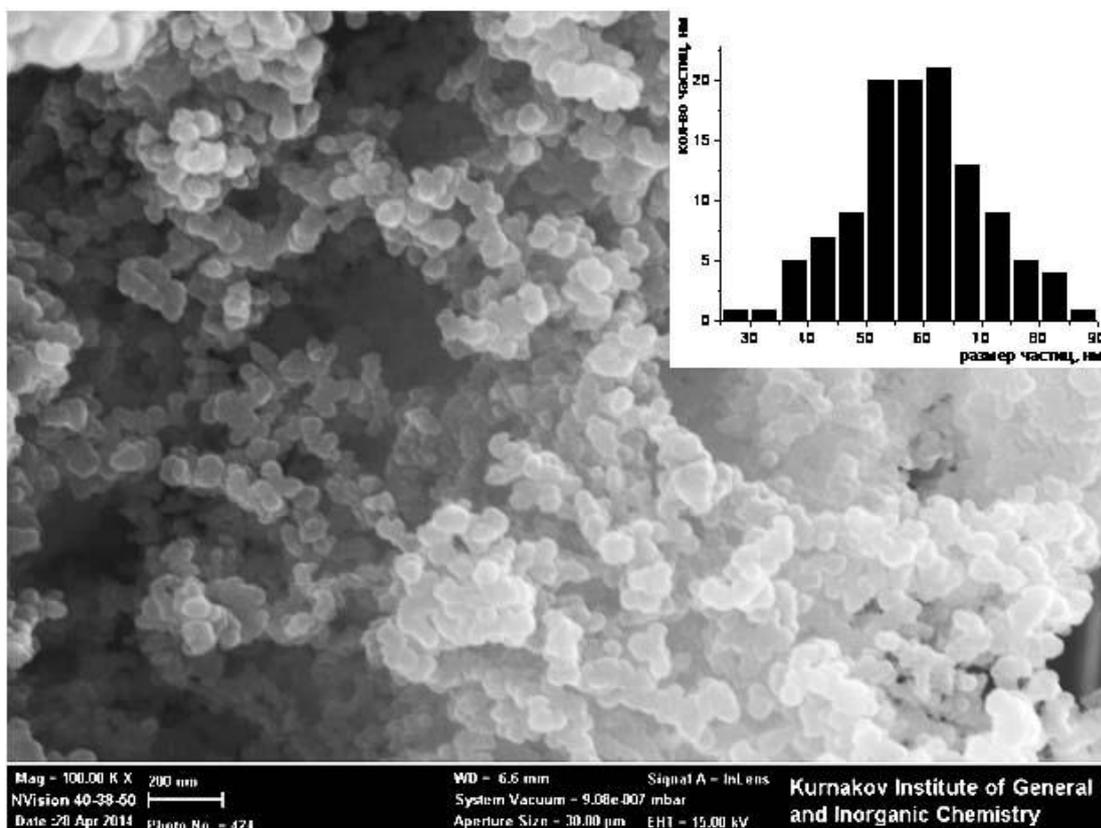


Рис. 59. Микрофотографии скола композита ПЭВП-ZnO, полученной из абсолютного спирта; на вставке - распределение наночастиц ZnO по размеру.

Таким образом, используя явление крейзинга полимеров в жидких средах, получены нанокompозиты ПЭВП-ZnO, исследованы их структурно-морфологические особенности. Морфология нанокompозитов представляет собой полимерную матрицу, нанопористая структура которой заполнена неорганическим компонентом – наноразмерным ZnO. Размер кристаллитов ZnO в композите ПЭВП-ZnO может варьироваться от 7 до 20 нм и от 22 до 50 нм при синтезе из спиртовых и водных растворов соответственно. Согласно результатам электронно-микроскопических исследований композитов, для наночастиц ZnO характерно слоевое распределение в объеме матрицы ПЭВП при синтезе из водных растворов и равномерное

распределение неорганической фазы в объеме полимера при синтезе из спиртовых растворов.

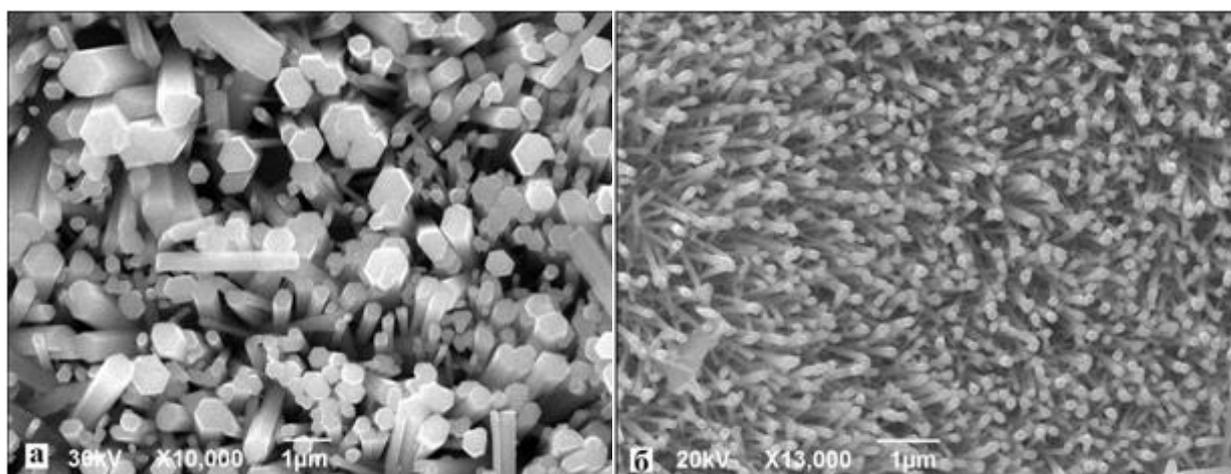
7.3. Синтез и структура наностержней ZnO

Полученные полимерные нанокомпозиты были использованы в качестве гибких подложек для роста массива наностержней ZnO. Наностержни ZnO характеризуются высоким значением ширины запрещенной зоны (3,36 эВ) и обладают большей удельной поверхностью, по сравнению с пленками. Это делает их перспективным материалом для создания новых электронных и оптических устройств, таких как газовые сенсоры, фотодетекторы и светодиоды [126-127]. Существует довольно большое количество методик синтеза наностержней ZnO [128-137], однако, в случае полимерной подложки имеется ограничение по температуре. Метод синтеза стержней химическим осаждением из раствора является наиболее оптимальным, так как условия реакции не превышают термическую устойчивость ПЭВП.

Для синтеза наностержней использовали композиты с содержанием ZnO 12 мас. % (из абсолютного спирта) и 30 мас. % (из водного раствора), т.к. по результатам микроскопических исследований в данных композитах наночастицы ZnO равномерно распределены в приповерхностном слое ПЭВП. Рост наностержней проводили химическим осаждением из раствора с различным временем синтеза. Метод химического осаждения из раствора достаточно прост, протекает в относительно мягких условиях и не оказывает влияния на физические свойства полимерной подложки. Синтез наностержней ZnO на полимерной подложке проводили по методике, описанной в работе [138] за исключением процесса нанесения затравок. В реакционный стакан помещали 3 мл 20% раствора этилендиамина в воде. К раствору этилендиамина при постоянном перемешивании добавляли по каплям

0.2М водный раствор ацетата цинка до установления рН 8.5. Затем реакционный стакан с подложками помещали в герметичный сосуд и в течение 2-х часов выдерживали при температуре 110°C. По окончании синтеза образцы осторожно промывали этиловым спиртом, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Синтезированные стержни были исследованы методом РЭМ. Данные РЭМ (рис. 60) свидетельствуют о том, что стержни достаточно равномерно покрывают подложку, особенно, в случае использования образца, полученного из абсолютного спирта (рис. 60, б).



а

б

Рис. 60. Микрофотографии РЭМ наностержней на подложках, полученных из водного раствора (а) и абсолютного спирта (б). Время синтеза стержней ZnO составило 90 мин.

При синтезе на подложке, полученной из водного раствора, согласно результатам статистической обработки микрофотографий РЭМ, длина и диаметр стержней составили величину $2,55 \pm 0,35$ и $0,4 \pm 0,3$ мкм соответственно, тогда как для подложки, синтезированной из абсолютного спирта – $0,7 \pm 0,1$ и $0,10 \pm 0,05$ мкм при времени синтеза 90 минут.

Таким образом, в случае использования нанокompозита, синтезированного из водного раствора, наностержни имеют больший

диаметр, и наблюдается увеличение степени разориентации наностержней по сравнению со стержнями, синтезированными на основе композита, полученного из абсолютного спирта при аналогичных условиях синтеза. Возможно, это объясняется тем, что при синтезе композита из водного раствора первичные наночастицы (кристаллиты), выступающие в качестве зародышевого слоя, имеют больший размер, чем в случае синтеза нанокompозита из раствора в абсолютном спирте. Следует отметить, что при синтезе на «спиртовых» подложках, преобладает вертикальная ориентация наностержней. Таким образом, морфология растущих наностержней в значительной степени зависит от структуры подложки.

Можно полагать, что наностержни ZnO, полученные на «затравках», синтезированных, в матрице полимера, обладают хорошей адгезией к полимерной подложке, в отличие от структур, рассмотренных в работе [139], что обеспечивает лучшие эксплуатационные характеристики. Вполне вероятно, что полученные композиты имеют перспективы использования в качестве основного материала для светоизлучающих устройств.

Заключение

В данной работе, используя метод крейзинга, удалось создать полимерные нанокompозиты, обладающие достаточно высоким уровнем взаимной дисперсности компонентов и свойствами, полезными в практическом аспекте. Преимуществом данного способа введения в нанопористую полимерную структуру термодинамически несовместимой с ней добавки является возможность получения стабильных композиционных систем с высоким содержанием неорганического компонента (десятки массовых процентов) без использования дополнительных стабилизирующих и модифицирующих веществ. Структурно-морфологические особенности композитов, полученных на основе полимерных матриц, сформированных методом крейзинга, определяются в первую очередь структурой пористой матрицы, (задаваемой видом крейзинга и условиями деформирования), а также способом введения неорганического компонента. Нанокompозиты, полученные в результате реакции гидролитической конденсации алкоксида титана непосредственно в объеме полимера, характеризуются наличием открыто-пористой структуры – основным фактором, обуславливающим сорбционные свойства исследованных систем. На основании проведенных исследований можно заключить, что аморфный TiO_2 оказывает стабилизирующее влияние на фибриллярно-пористую структуру полимерной матрицы. В свою очередь, нанопористая полимерная матрица может влиять на фазовое состояние TiO_2 , препятствуя образованию кристаллической фазы TiO_2 (при термообработке на воздухе) и способствуя, таким образом, замедлению скорости кристаллизации аморфной модификации TiO_2 .

С использованием явления крейзинга получен высокодисперсный фотокаталитически активный сорбент – мезопористый TiO_2 (в кристаллической модификации анатаз) с высокими значениями пористости

и удельной поверхности путем удаления из нанокompозита наноструктурированной полимерной матрицы, выступающей в данном случае в качестве темплата.

На основе пористого ПЭВП, сформированного методом крейзинга, получены нанокompозиты ПЭВП-ZnO разного состава и различной степени дисперсности неорганической фазы, которые затем в качестве подложек были использованы для создания на них 1D структур (в виде стержней) ZnO.

Результаты работы могут представлять практический интерес в области создания полимерных нанокompозитов с полупроводниковым компонентом (TiO_2 , ZnO) для целевого использования их фотокаталитических свойств (преобразование солнечной энергии, утилизация пластмасс и т.п.).

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием фотокаталитических свойств нанокompозитов с полупроводниковыми компонентами TiO_2 и ZnO, а также с оптимизацией условий получения фотокаталитически активного мезопористого TiO_2 .

Выводы

1. Впервые с использованием метода крейзинга получены полимерные нанокомпозиты на основе ПП и ПЭВП с диоксидом титана в широком диапазоне составов – от 1 до 65 мас. % путем проведения реакции гидролитической конденсации тетраизопропоксида титана непосредственно в объеме полимерной матрицы. Исследованные системы характеризуются открыто-пористой структурой и проявляют сорбционную активность по отношению к красителям в средах различной полярности. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены структурные параметры композитов (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам).
2. На основе указанного метода впервые получены полимерные композиты с кристаллическим диоксидом титана (в модификации анатаз), со средним размером кристаллитов порядка ~4-5 нм. Показано, что кристаллизация диоксида титана в полимерной матрице сопровождается изменением структурных характеристик композитов (возрастает объем пор, изменяется распределение пор по размерам).
3. Путем выжигания полимерного компонента из композитов с диоксидом титана, получен фотокаталитически активный мезопористый диоксид титана (анатаз) со средним размером кристаллитов ~10 нм, пористостью – 0,6-0,9 см³/г и удельной поверхностью – 140 м²/г.
4. Установлено, что термостабильность композитов с диоксидом титана на основе полимерных матриц (отожженного ПП и ПЭВП) увеличивается по сравнению с исходными и крейзованными полимерными матрицами и зависит от содержания неорганического наполнителя. Температура начала термодеструкции полимерной матрицы в нанокомпозитах возрастает на 30-40°С относительно соответствующих значений для ненаполненных пористых полимерных матриц.

5. Впервые с использованием явления крейзинга получены нанокомпозиты ПЭВП-ZnO разного состава и морфологии путем проведения реакции гидролиза (сольволиза) ацетата цинка *in situ* в порах полимерной матрицы. Средний размер монокристаллических частиц ZnO составляет от 7 до 35 нм в зависимости от условий проведения синтеза. Показана возможность использования таких систем в качестве подложки для выращивания наностержней ZnO, морфология которых определяется структурой исходной подложки.

Список литературы

1. Li J.-G., Ishigaki T., Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties // *J. Phys. Chem. – C.* 2007. – V. 111. – № 13. – P. 4969-4976.
2. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия. 1987. – С. 200.
3. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. Kluwer Academic Publishers. – 2001.
4. Terabe K., Kato K., Miyazaki H., Yamaguchi S., Imai A., Iguchi Y. Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide // *Journal of Materials Science.* – 1994. – V. 29. – № 6. – P. 1617-1622.
5. Zhao X., Zhao Q. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method // *Materials Chemistry and Physics.* – 2001. – V. 69. – № 1-3. – P. 25-29.
6. Ohya Y., Saiki H., Tanaka T., Takahashi Y. Microstructure of TiO₂ and ZnO films fabricated by the sol-gel method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – № 4. – P. 825-830.
7. Bischoff B. L., Anderson M. A. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂) // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – № 10. – P. 1772-1778.
8. Niederberger M., Garnweitner G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 7282-7302.
9. Balcerski W., Ryu S. Y., Hoffmann M. R. Visible-light photoactivity of nitrogen-doped TiO₂: photooxidation of HCO₂H to CO₂ and H₂O // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 15357-15362.

10. Ohno T., Tsubota T., Toyofuku M., Inaba R. Photocatalytic activity of a TiO₂ photocatalyst doped with C⁴⁺ and S⁴⁺ ions having a rutile phase under visible light // *Catalysis Letters*. – 2004. – V. 98. – № 4. – P. 255-258.
11. Shibata H., Noda N., Ogura Y., Sogabe K., Sawa Y. Oxidation and reduction of nitrite ion in the TiO₂ photo-induced catalytic reaction // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. – 2000. – № 64 (8). – P. 1751-1753.
12. Nussbaumer R. J., Caseri W. R., Smith P., Th Tervoort. Polymer-TiO₂ nanocomposites: a route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials // *Macromol. Mater. Eng.* – 2003. – V. 288. – № 1. – P. 44-49.
13. Озерин А. Н., Перов Н. С., Зеленецкий А. Н., Акопова Т. А., Озерина Л. А., Кечекьян А. С., Сурин Н. М., Владимиров Л. В., Юловская В. Д. Гибридные наноконпозиты на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и оксида титана // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 5-6. – С. 76-79.
14. Baratony M.-I., Merhariz L., Wangx J., Gonsalves K. E. Investigation of the TiO₂/PPV nanocomposite for gas sensing applications // *Nanotechnology*. – 1998. – V. 9. – № 4. – P. 356-359.
15. Shnitzler D.C., Zabrin J.G. J. Organic/Inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline // *Braz. Chem. Soc.* – 2004. – V. 15. – №3. – P. 378-384.
16. Sungmin Ch., Wonyong Ch. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites // *J. of photochem. and photobiol. A: Chem.* – 2001. – V. 143. – P. 221-228.
17. Lombardi M., Palmero P., Sangermano M., Varesano A. Electrospun polyamide-6 membranes containing titanium dioxide as photocatalyst // *Polym. Int.* – 2011. – V. 60. – P. 234-239.

18. Jimenez Rioboo R.J., De Andres A., Kubacka A., Fernandez-Garcia M., Cerrada M.L., Serrano C. Influence of nanoparticles on elastic and optical properties of a polymeric matrix: Hypersonic studies on ethylene–vinyl alcohol copolymer–titania nanocomposites // *Europ. Polym. J.* – 2010. – V. 46. – P. 397-403.
19. Hide F., Schwartz B. J., Diaz-Garcia M. A., Heeger A. J. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals // *Chem. Phys. Let.* – 1996. – V. 256. – P. 424-430.
20. Zhu. M., Xing. Q., Adler. H.-J. Preparation of PA6/nano titanium dioxide (TiO₂) composites and their spinnability // *Macromol. Symp.* – 2004. – V. 210. – P. 251-261.
21. Rong Y., Chen H.-Z., Wu G., Wang M. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle /polystyrene composites via radical polymerization // *Materials Chemistry and Physics.* – 2005. – V. 91. – № 2-3. – P. 370-374.
22. Zan L., Wang S., Fa W., Hu Y., Tian L., Deng K.. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO₂ catalyst // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – № 24. – P. 8155-8162.
23. Caris C. H. M., Van Elven L. P. M., Van Herk A. M., A. L. German. Polymerization of MMA at the surface of inorganic submicron particles // *British Polymer Journal.* – 1989. – V. 21. – № 2. – P. 133-140.
24. Murakoshi K., Kogure R., Wada Y., Yanagida. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells combined with polypyrrole // *Solar energy materials and solar cells.* – 1998. – V. 55. – P. 113-125.
25. Murakoshi K., Kano G., Wada Y., Yanagida S., Miyazaki H., Matsumoto M., Murasawa S. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1995. – V. 396. – P. 27-34.

26. Carotenuto, C., Her. Y.-S., Matijevic. E. Preparation and characterization of nanocomposite thin films for optical devices // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – V. 35. – P. 2929-2932.
27. Kambour R.P. A review of crazing and fracture in thermoplastics // *J. Polymer. 2. Sci. Macromol. Rev.* – 1973. – № 7. – P. 1-73.
28. Volynskii A.L., Bakeev N. F. Solvent crazing of polymers. – Amsterdam, N. Y.: Elsevier. – 1996. – P. 410.
29. Passaglia E. Crazes and fracture in polymers // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1987. – V. 48. – №11. – P. 1075-1100.
30. Волынский А.Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Bakeev Н.Ф. Крейзинг в жидких средах — основа для создания уникального метода модификации полимеров // *Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И.Менделеева).* – 2005. – Т. 50. – № 6. – С.118-128.
31. Аржакова О.В., Долгова А.А., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф. Влияние предварительной ориентации полимеров при повышенной температуре на особенности крейзинга в присутствии жидких сред // *Высокомолек. соед. А.* – 2007. – Т. 49. – № 8. – С. 1502-1509.
32. Волынский А.Л., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Bakeev Н.Ф. Основные закономерности уширения крейзов в стеклообразном полимере, деформируемом в адсорбционно-активной среде // *Высокомолек. соед. А.* – 1992. – Т. 34. – № 2. – С. 119-125.
33. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Bakeev Н.Ф. Динамика крейзинга полимеров в жидких средах // *Высокомолек. соед. А.* – 2001. – Т. 43. – № 10. – С. 2289-2293.
34. Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Bakeev Н. Ф. Параметры пористой структуры и механизм деформации изотактического полипропилена в активных жидких средах // *Высокомолек. соед. Сер. А.* – 1990. – Т. 32. – № 3. – С. 577-582.

35. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. О различных видах крейзинга, реализующихся при деформировании полимеров в жидких средах // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 310. – № 2. – С. 380-385.
36. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Шматок Е. А., Уколова Е. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. О двух видах крейзинга, реализующихся при деформации полимеров // Высокомолек. Соед. А. – 1991. – Т. 33. №5. – С. 1004-1011.
37. Волынский А.Л., Ярышева А.Ю., Рухля Е.Г., Ефимов А.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Деформационное размягчение стеклообразных и кристаллических полимеров // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 10. – С. 988-1006.
38. Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Особенности делокализованного крейзинга полиэтилена высокой плотности в растворе полиэтиленоксида // Высокомолек. Соед. А. – 2012. – Т. 54. – № 10. – С. 1507-1515.
39. Bagrov D. V., Yarysheva A. Y., Rukhlya E. G., Yarysheva L. M., Volynskii A. L. & Bakeev N.F. Atomic force microscopic study of the structure of high-density polyethylene deformed in liquid medium by crazing mechanism // Journal of Microscopy. – 2014. – V. 253. – № 2. – P. 151-160.
40. Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л. М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Первое прямое микроскопическое исследование крейзованной структуры полимера, стабилизированной жидкой средой // Докл. А. Н. – 2011. – Т. 440. – № 5. – С. 655-657.
41. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.М., Ярышева; Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. О двух видах крейзинга, реализующихся при деформации полимеров // Высокомолек. соед. А. – 1991. – Т. 33. – № 5. – С. 1004-1011.

42. Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Shitov A.E., Bernhard Vanissum E., Volynskii A.L. Imbibition process. United States Patent. –1996. – № 5.516.473.
43. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Волынский А. Л, Бакеев Н. Ф. Структура электропроводящих смесей на основе полианилина и высокодисперсных пористых полимерных матриц // Высокомолек. соед. А. – 1996. – Т. 38. – № 7. – С. 1172-1178.
44. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волынский А. Л, Бакеев Н. Ф. Механические свойства и электропроводность смесей на основе полианилина и высокодисперсных пористых полимерных матриц // Высокомолек. соед. А. – 1997. – Т. 39. – № 3. – С. 456-461.
45. Винидиктова Н.С., Борисевич И.В., Пинчук Л.С., Сыцко В.Е., Игнатовская Л.В. Модифицирование полиэтилентерефталатных волокон бактерицидами по механизму крейзообразования // Химические волокна. – 2006. – № 5. – С. 34-37.
46. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. Явление ориентирования низкомолекулярных веществ, включенных в полимеры, деформированные в адсорбционно-активной среде // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1980. – Т. 22. – № 7. – С. 483-484.
47. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. Структурообразование низкомолекулярных неорганических веществ, введенных в полимеры в процессе их деформации в жидких средах // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1982. – Т. 24. – № 6. – С. 1266.
48. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф. Рентгеноструктурное исследование химических превращений низкомолекулярных веществ в пористой структуре полиэтилентерефталата // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1983. – Т. 25. – № 6. – С. 393.

49. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. Электронно-микроскопическое исследование структурообразования низкомолекулярных неорганических веществ, введенных методом встречной диффузии в пористую структуру полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1991. – Т. 33. – № 2. – С. 418.
50. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Получение металлсодержащих композитов на основе пористого полипропилена // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1992. – Т. 34. – № 2. – С. 133.
51. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Механические свойства металлонаполненных композитов на основе полипропиленовой матрицы и никеля // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1992. – Т. 33. – № 7. – С. 28.
52. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Образование высокодисперсных частиц никеля пористых полимерных матрицах // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 2. – С. 312.
53. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. Электрохимический метод получения металлополимерных систем // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1992. – Т. 34. – № 6. – С. 24.
54. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. Структурообразование низкомолекулярных неорганических веществ, введенных в полимеры в процессе их деформации в жидких средах // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1982. – Т. 24. – № 6. – С. 1266.
55. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. Электронно-микроскопическое исследование структуры крейзов в стеклообразном полиэтилентерефталате, деформированном в

- адсорбционно-активной среде // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1987. – Т. 32. – № 29. – С. 694.
56. Никонорова Н.И., Стаханова С.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние полимерной матрицы на реакцию восстановления и характеристики металлической фазы никеля // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 8. – С. 1311.
57. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Chagarovskii A.O., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Crystallization of silver chloride in crazed porous polymers // Journal of Physical Chemistry. B. – 2005. – V. 109. – № 34. – P. 16278-16283.
58. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Bakeev N.F., Zevin S.B., Lebedeva O.V., Volynskii A.L. The crystallization behavior of silver chloride in different porous polymers prepared using the solvent crazing technique // Polymer Science. Series A. – V. 45. – № 4. – P. 386-393.
59. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Мешков И.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурно-механические исследования полимер/кремнеземных нанокомпозитов, полученных по технологии крейзинга // Перспективные материалы. – 2008. – № 6. – С. 189-193.
60. Trofimchuk E. S., Nesterova E. A., Meshkov I. B., Nikonorova N. I., Muzafarov A. M., Bakeev N. Ph. Polypropylene/silicate composites on the basis of crazed polymer and hyperbranched polyethoxysiloxane // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – № 25. – P. 9111-9115.
61. Волынский А.Л., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Полимер-полимерные нанокомпозиты на основе крейзованных полимерных матриц // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 5-6. – С. 44-55.

62. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Новый подход к созданию нанокompозитов с полимерной матрицей // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 1-13.
63. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 1027-1034.
64. Li J.-G., Ishigaki T., Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties // J. Phys. Chem. – С. 2007. –V. 111. – № 13. – P. 4969-4976.
65. Волынский А. Л., Рухля Е. Г., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. Особенности массопереноса жидкого компонента в процессе крейзинга полиэтилентерефталата в растворах полиэтиленоксида. ДАН. – 2012. – № 447. – С. 176-178.
66. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука. – 1966. – С. 165.
67. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Крейзинг как метод создания пористых материалов // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1993. – Т. 35. – № 7. – С. 913
68. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2000. – Т. 42. – № 3. – С. 549-564.
69. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Термохимическое восстановление меди в пористой полиэтиленовой матрице // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2000. – Т. 42. – №8. – С. 1298.

70. Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров // Москва: Физматлит. – 2005. – С. 230.
71. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. – 1984. – С. 310.
72. Sharikov F., Ivanov V., Sharicov Y. V., Tret'yakov Yu. D. Mechanism and kinetics of the hydrothermal synthesis of titanium dioxide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 51. – № 12. – P. 1841-1845.
73. Meskin P.E., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. Ultrasonically-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders // Ultrasonics-Sonochemistry. – 2006. – V. 13. – P. 47-53.
74. Zhang Y., Li J., Wang J. Substrate-assisted crystallization and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 thin films // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 2917-2923.
75. Kim C.-S., Moon B. K., Park J.-H., Choi B.-C., Seo H.-J. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surfactant // Journal of Crystal Growth. – 2003. – V. 257. – № 3-4. – P. 309-315.
76. Cargnello M., Gordon T. R., Murray C. B. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 9319-9345.
77. Золотавин П.Н., Перменова Е.П., Саркисов О.М., Надточенко В.А. Формирование "горячих" точек в мезопористых пленках TiO_2 с фотодепонированными наночастицами серебра для использования в нелинейно-оптической спектроскопии единичных молекул // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 1-2. – С. 126-131.
78. Zolotavin P., Permenova E., Sarkisov O., Nadtochenko V., Azouani R., Portes P., Chhor K., Kanaev A. Two-photon luminescence enhancement of silver nanoclusters photodeposited onto mesoporous TiO_2 film // Chem. Phys. Lett. – 2008. – № 475. – С. 342-346.

79. Huber B., Brodyanski A., Schcib M., Orenderz A., Gnaser H. Nanocrystalline anatase TiO₂ thin films: preparation and crystallite size-dependent properties // *Thin solid films*. – 2005. – V. 472. – P. 114-124.
80. Ho K. J. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide using basic peptizing agents and their photocatalytic activity // *Chem. Eng. Science*. – 2007. – V. 62. – № 18-20. – P. 5154-5159.
81. Anderseson M., Osterlund L., Ljungsrom S., Palmqvist A. Preparation of anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 10674-10679.
82. Peng T., Zhao D., Dai K., W. Shi, Hirao K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity // *J. Ph. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 4947-4952.
83. Ganguli A. K., Ganguly A., Vaidya S. Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – № 39. – P. 474-485.
84. Eastoe J., Hollamby M. J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – № 5. – P. 128-130.
85. Chhabra V., Pillai V., Mishra B. K., Morronet A., Shah D. O. Synthesis, characterization and properties of microemulsion-mediated nanophase TiO₂ particles // *Langmuir*. – 1995. – № 11. – P. 3307-331.
86. Kim K. D., Kim S. H., Kim H. T. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2005. – № 254. – P. 99-105.
87. Feldheim D. L., Eaton B. E. Selection of biomolecules capable of mediating the formation of nanocrystals // *ACS Nano*. – 2007. – V. 1. – № 3. P. – 154-159.

88. Yan J., Wu G., Li L., Yu A., Sun X., Guan N. Synthesis of uniform TiO₂ nanoparticles with egg albumen proteins as novel biotemplate // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – V. 10. – P. 5767-5775.
89. Jiang Y., Yang D., Zhang L., Sun Q., Sun X., Li J., Jiang Z. Preparation of protamine – titania microcapsules through synergy between layer-by-layer assembly and biomimetic mineralization // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 150-56.
90. Wang Z., Lou X. W. TiO₂ nanocages: fast synthesis, interior functionalization and improved lithium storage properties // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 4124-4129.
91. Crossland E. J. W., Noel N., Sivaram V., Leijtens T., Alexander-Webber J. A., Snaith H. J. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance // Nature. – 2013. – № 495. – P. 215-221.
92. Zhong Z., Yin Y., Gates B., Xia Y. Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO₂ and SnO₂ by templating against crystalline arrays of polystyrene // Adv. Mater. – 2000. – V. 2. – № 3. – P. 206-209.
93. Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 57. – № 1. – С. 43-49.
94. Харламова М., Колесник И., Елисеев А. Влияние ультразвуковой обработки на структурные свойства мезопористого оксида титана // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 7. – С. 36-40.
95. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука. – 1981.
96. Tripathi D. Practical guide to polypropylene. Shrewsbury. Rapra Technology Ltd. – 2002. – P. 104.

97. Михайлин Ю.А. Термостабильность полипропилена (Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов). СПб.: Научные основы и технологии. – 2011. – С. 415.
98. Mittal V. Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites. New York: Cambridge University Press. – 2011. – P. 387.
99. Esthappan S.K, Kuttappan S.K, Joseph R. Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene // Polym. Degrad. Stab. – 2012. – V. 97. – P. 615-620.
100. Esthappan S. K., Suma K. K., Joseph R. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers // Materials and Design. – 2012. – V. 37. – P. 537-542.
101. Mina Md. F., Seema S., Matin R., Rahaman Md.J., Sarker R.B., Gafur Md A., Bhuiyan Md. Abu H. Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – V. 94. – № 2. – P. 183-188
102. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 3. – С. 249.
103. Трофимчук Е.С., Яблокова М.Ю., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Особенности термоокислительной деструкции крейзованного пористого полиэтилена высокой плотности // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2001. – Т. 43. – № 7. – С. 1251-1256.
104. Ширяев М.А., Еремин С.А., Баранов А.Н. Биосенсоры на основе оксида цинка // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 3-4. – С. 5-17.
105. Law M., Greene L. E., Johnson J. C., Saykally R., Yang P. D. Nanowire dye-sensitized solar cells // Nat. Mater. – 2005. – V. 4. – P. 455-459.

106. Lin L., Zhain T., Bando Y., Golbergn D. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells // *Nano Energy*. – 2012. – V. 1. – P. 91-106.
107. Spanhel L., Anderson M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 2826-2833.
108. Monticone S., Tufeu R., Kanaev A. V. Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 2854-2862.
109. Sakohara S., Ishida M., Anderson M. A. Visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 10169-10175.
110. Xiong H.-M., Zhao X. Chen J.-S. New polymer-inorganic nanocomposites: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO₄ films // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 10169-10174.
111. Wong E. M., P. C. Searson. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 2939-2941.
112. Ivanov V.K., Shaporev A.S., Sharikov F.Yu., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts // *Superlattices and Microstructures*. – 2007. – V. 42. – P. 421-424.
113. Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu D. ZnO formation under hydrothermal conditions from zinc hydroxide compounds with various chemical histories // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 52. – № 12. – P. 1811-1816.
114. Meulenkamp E.A. Synthesis and Growth of ZnO nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 5566-5572.

115. Matei A., Cernica I., Cadar O., Roman C., Schiopu V. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites // *Int. J. Mater. Form.* – 2008. – V. 1. – P. 767-770.
116. Hung C. H., Whang W.T. // Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/Poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 267-274.
117. Hung C.H., Whang W. T. Effect of the polyimide structure and ZnO concentration on the morphology and characteristics of polyimide/ZnO nanohybrid films // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – V. 206. – P. 291-298.
118. Khrenov V., Klapper M. Mullen K. Surface functionalized ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – V. 206. – P. 95-101.
119. Pesika N. S., Hu Z., Stebe K. J., Searson P. C. The quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 6985-6990.
120. Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G. K. L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 2901-2903.
121. Meri R. M., Bochkov I., Grigalovca A., Zicans J., Grabis J., Kotsilkova R., Borovanska I. Nanocomposites based on ZnO modified polymer blends // *Macromol. Symp.* – 2012. – V. 321-322. – P. 130-134.
122. Demir M.M., Koynov K., Akbey U., Bubeck C., Park I., Lieberwirth I., Wegner G. Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. – P. 1089-1100.
123. Demir M.M., Memesa M., Castignollesb P., Wegner G. Preparation of PMMA/ZnO nanocomposites by in situ bulk

- polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V. 27. – P. 763-770.
124. Fortunato E., Gonçalves A., Pimentel A., Barquinha P., Gonçalves G., Pereira L., Ferreira I., Martins R. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 96. – P. 197-205.
125. Sakohara Sh., Ishida M., Anderson M. A. Visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 10169-10175.
126. Rai P., Song H. M., Kim Y. S., Song M. K., Oh P. R., Yoon J. M. Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gassensor application // *Mater. Lett.* – 2012. – P. 68-90.
127. Panda D., Tseng T.Y. One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties and device applications // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – P. 6849-6877.
128. Verges M. A., Mifsud A., Serna C. J. Formation of rodlike zinc-oxide microcrystals in homogeneous solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86. – P. 959-963.
129. Vayssieres L., Keis K., Lindquist S. E., Hagfeldt A. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 3350-3352.
130. Huang M. H., Wu Y. Y., Feick H., Tran N., Weber E., Yang P. D. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 113-116.
131. Yuan H., Zhang Y. Preparation of well-aligned ZnO whiskers on glass substrate by atmospheric MOCVD // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – V. 263. – P. 119-124.
132. Heo Y. W., Varadarajan V., Kaufman M., Kim K., Norton D. P., Ren F., Fleming P. H. Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven

- molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 3046-3048.
133. Sun Y., Fuge G. M., Ashfold M. N. R. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 396. – P. 21-26.
134. Chiou W. T., Wu W. Y., Ting J. M. Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – P. 1841-1844.
135. Xu C. K., Xu G. D., Liu Y. K. A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 122. – P. 175-179.
136. Lin D., Wu H., Pan W. Photoswitches and memories assembled by electrospinning aluminum-doped zinc oxide single nanowires // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 3968-3972.
137. Wu J. J., Wen H. I., Tseng C. H., Liu S. C. Well-aligned ZnO nanorods via hydrogen treatment of ZnO films // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14. – P. 806-810.
138. Плахова Т.В., Шестаков М. В., Баранов А. Н. Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней оксида цинка, синтезированных из раствора и газовой фазы // *Неорганические материалы.* – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 549-56.
139. Willander M., Nur O., Bano N., Sultana K. Zinc oxide nanorod-based heterostructures on solid and soft substrates for white-light-emitting diode applications // *New Journal of Physics.* – 2009. – Т. 11. – P. 2-17.