

В.А. Липин

**НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

В.А. Липин

**НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2020**

УДК 678.07(075)
ББК 37.71я7
Л 612

Липин В.А Нанотехнологии в химической технологии производства полимеров: учебное пособие; ВШТЭ СПбГУПТД- СПб., 2020. – 72 с.

Учебное пособие содержит теоретический материал, необходимый для успешного освоения дисциплины «Нанотехнологии в химической технологии производства полимеров» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

Рецензенты: зав.кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, канд. хим.наук, доцент А.Н. Евдокимов;

зав. кафедрой прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, д-р химических наук, профессор И.А.Соколов

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой физической и коллоидной химии Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД .

Утверждены к изданию методической комиссией института технологии Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД .

Утверждено к изданию Учёным советом университета в качестве учебного пособия.

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2020
© Липин В.А., 2020

Оглавление

Введение.....	4
1. Основные понятия в нанотехнологии.....	6
2. Теплофизические, гидравлические, механические, оптические электрические, магнитные и другие свойства наноструктур.....	8
3. Методы получения наночастиц.....	10
3.1. Механические методы.....	-
3.2. Физические методы.....	11
3.3. Химические методы.....	14
4. Области применения наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий.....	15
5. Методы исследования наноматериалов.....	17
5.1. Масс-спектральный метод анализа.....	18
5.2. Микроскопия.....	19
5.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	20
5.2.2. Ионно-полевая микроскопия.....	21
5.2.3. Сканирующая микроскопия.....	-
5.3. Спектроскопия.....	27
5.3.1. Инфракрасная и рамановская спектроскопия.....	-
5.3.2. Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия.....	-
5.3.3. Магнитный резонанс.....	28
6. Углеродные наноструктуры.....	29
6.1. Структура и свойства фуллеренов и углеродных нанотрубок.....	-
6.2. Углеродные нанокомпозиты углеродные нанотрубки/полимеры	31
6.3. Фуллерены в реакциях полимеризации.....	33
6.4. Волокна и пленки на основе УНТ.....	45
7. Напыление на полимеры наноразмерных частиц.....	46
8. Полимерные нанокомпозиты.....	47
8.1. Металлополимеры.....	50
8.2. Полимерные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов.....	-
8.3. Полимерные нанокомпозиты с «интеллектуальными» свойствами.	56
9. Золь-гель технологии с участием полимеров.....	57
10. Микрокапсулирование в полимерную оболочку.....	62
10.1. Теоретические основы и технология микрокапсулирования.....	-
10.2. Микрокапсулирование методом пленкообразования из растворов.	63
10.3. Пленкообразование из расплавов.....	64
10.4. Пленкообразование в результате поликонденсации и полимеризации.....	-
10.5. Методы микрокапсулирования.....	-
10.6. Применение микрокапсулированных продуктов.....	65
10.7. Микрокапсулирование в медицине и биологии.....	66
Заключение.....	68
Библиографический список.....	70

Введение

Приставка «нано» означает одну миллиардную, 10^{-9} . На греческом языке «нано» означает «карлик». Понятие нанометр (10^{-9} м) впервые ввел А. Эйнштейн при рассмотрении размеров молекулы сахара.

В низкомолекулярных твердых телах (металлах, ковалентных кристаллах типа алмаза, ионных кристаллах) расстояние между атомами составляет десятые доли нанометра: на отрезке длиной 1 нм уложится несколько атомов. По принятому международному определению наноструктуры могут иметь размеры от 1 до 100 нм хотя бы в одном направлении (сверхтонкие пленки и поверхности), или только в двух (нанонити и нанотрубки), или по всем трем направлениям (кластеры) и в целом содержать большое число атомов.

Наноматериалами называются макроскопические материалы, если элементами их структуры являются наноструктуры, наноразмерные элементы.

Свойства наночастиц изучает нанонаука, находящаяся на границе физики, химии, биологии и информатики. Нанотехнология разрабатывает пути получения и использования наноструктур.

Фактически человек давно использовал микро- и наноструктуры в технике. Это мельчайшие частицы железа и углерода в стали, катализаторы с развитой поверхностью, мелкие частицы в различных эмульсиях или в композиционных материалах. Например, цветная глазурь на средневековой керамике содержит наночастицы металлов (серебра, меди и др.). Эти же частицы определяют красоту средневековых витражей.

Природные наночастицы, в частности, образуют разные функциональные части живых организмов: ДНК, различные белки и пр. На рис. 1 представлена фотография магнитных наночастиц внутри бактерии, эти частицы помогают ей ориентироваться в магнитном поле Земли. Аналогичные магнитные частицы имеются и в мозгу человека.

До недавнего времени физика и химия изучали два крайних случая - отдельные атомы и молекулы или макроскопические объекты, содержащие большое число частиц. Для привычных нам макроскопических тел действуют статистические законы усреднения их свойств, как действует в демографии большого города статистическое усреднение возраста, роста, образования и других показателей населения. Наноструктуры занимают промежуточное положение между отдельными атомами, свойства которых описываются квантовой механикой, и макроскопическими телами, в которых свойства отдельных атомов усреднены.

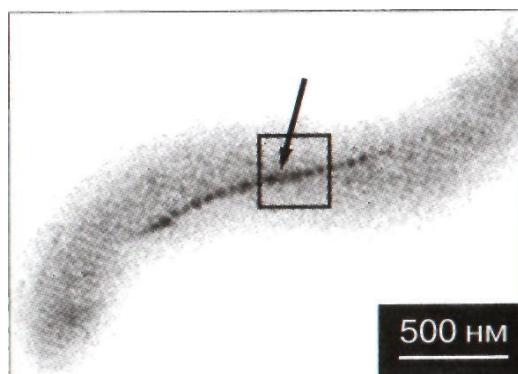


Рис. 1. Магнитные наночастицы внутри бактерии

Лауреат Нобелевской премии Р. Фейнман, выступая 29 декабря 1959 г. перед Американским физическим обществом, впервые высказал идеи о возможности микрозаписи с использованием ионных пучков шириной всего несколько нанометров, создании из небольших скоплений атомов вычислительных систем, массовом производстве на миллионах микроскопических фабрик микродеталей и т.п. В те годы это казалось научной фантастикой. В 1981 г. Г. Биннинг и Г. Рорер (швейцарское отделение «IBM») изобрели сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), а в 1986 г. Биннинг - атомно-силовой микроскоп (АСМ). СТМ и АСМ, которые называют «глазами и пальцами» нанотехнологии. С их помощью можно «видеть» отдельные атомы и манипулировать ими.

Таким образом, на смену старой технологии получения различных материалов и устройств, которую называют технологией «сверху вниз» (top-down), впервые пришла технология «снизу вверх» (bottom-up). В технологии «сверху вниз» из макроскопических материалов различными методами получали другие макроскопические или микроскопические материалы и устройства, применяя дробление, растворение и осаждение, обработку поверхности электронным или лазерным излучением и т.п. В новой технологии «снизу вверх» любой материал или устройство, уже существующее в природе или создаваемое впервые, собирают, начиная с отдельных атомов, по безотходной технологии. В настоящее время эти две технологии часто сочетаются.

Многие физические законы, справедливые для макрообъектов, для наночастиц нарушаются. Например, несправедливы известные формулы сложения сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении. Вода в нанопорах горных пород не замерзает при температуре $-20-30\text{ }^{\circ}\text{C}$., а температура плавления наночастиц золота существенно ниже температуры плавления массивных образцов.

Имеются примеры влияния размеров частиц того или иного вещества на его свойства - электрические, магнитные, оптические. Так, цвет рубинового стекла зависит от содержания и размеров коллоидных (микроскопических) частиц золота. Коллоидные растворы золота могут дать целую гамму цвета -

от оранжевого (размер частиц менее 10 нм) и рубинового (10-20 нм) до синего (около 40 нм). В лондонском музее Королевского института хранятся коллоидные растворы золота, которые получены еще М. Фарадеем, впервые связавшим вариации их цвета с размером частиц.

Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частицы. Для наночастиц практически все атомы «поверхностные», поэтому их химическая активность очень велика.

Необычные свойства наноструктур затрудняют их тривиальное техническое использование и одновременно открывают совершенно неожиданные технические перспективы.

Особенно важным для медицины и биологии является то, что наноразмер - один из основных масштабов живого организма. Это позволяет ставить задачу целенаправленного внедрения наноструктур в живой организм (в том числе человека), например, с целью очистки кровеносных сосудов или локального введения лекарств. Одновременно появляется уже реализуемая сейчас возможность сочетания электронных и микромеханических устройств с «живыми» наноструктурами, например, для создания нанороботов или решения задач нанoeлектроники.

1. Основные понятия в нанотехнологии

Нанотехнология – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба.

Наноматериалы – материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, появляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов.

Наносистемная техника - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Нанодиагностика – совокупность специальных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических

характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

Нанотехника – машины, механизмы, приборы, устройства, материалы, созданные с использованием новых свойств и функциональных возможностей систем при переходе к наномасштабам и обладающие ранее недостижимыми массогабаритными и энергетическими показателями, технико-экономическими параметрами и функциональными возможностями. При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений до малых свойства меняются. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется квантовой ямой.

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют квантовой проволокой. Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется квантовой точкой (рис. 2).

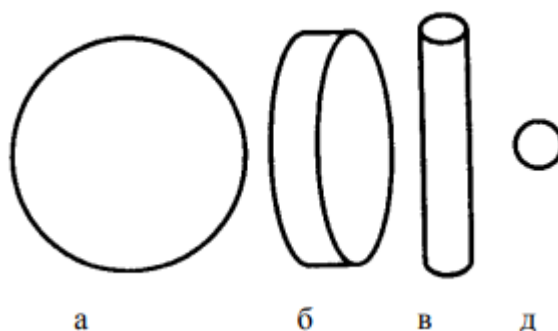


Рис. 2. Последовательность круглых наноструктур: а- объем, б- яма, в- проволока, д- точка

К классу наноматериалов относят материалы с размером морфологических элементов менее 100 нм. По геометрическим признакам эти элементы можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные слои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы. На рис. 3 представлены размеры нанокристалла- квантовой точки.



Рис.3. Размеры нанокристалла – квантовой точки

2. Теплофизические, гидравлические, механические, оптические, электрические, магнитные и другие свойства наноструктур

Химические и физические свойства чистых твердых веществ не зависят от их массы и размера частиц. Например, растворимость висмута в меди при комнатной температуре имеет одно значение. Температура плавления чистого железа имеет одно значение, температура фазового перехода чистого диоксида циркония из тетрагональной модификации в кубическую имеет одно значение, ширина запрещенной зоны чистого кремния имеет одно значение. Это же касается многих других свойств веществ. Однако при переходе к наночастицам свойства меняются.

Известно уравнение Гиббса-Томсона, связывающее температуру плавления кристаллов с их размерами. Согласно этому уравнению, частички платины размером 50 нм должны плавиться не при 2045 К, а при температуре на 300 К более низкой. Температура плавления эвтектики TiC-TiB_2 при размере отдельных частиц 10 нм понижается по сравнению с температурой для обычной системы на 450 К. Переход к нанокристаллам приводит к увеличению теплоемкости палладия более чем в полтора раза, обуславливает возрастание растворимости висмута в меди в четыре тысячи раз, вызывает повышение коэффициента самодиффузии меди при комнатной температуре на 21 порядок. Такие хрупкие вещества, как TiO_2 и CaF_2 , в виде наночастиц становятся пластичными. Температура фазового перехода одной модификации в другую может не только измениться, но и переместиться в ту температурную область, где в равновесии сосуществуют две модификации.

Важно также то, что при уменьшении размеров до нанометровых меняются электронные свойства веществ, их магнитные характеристики. Становится иной физическая сущность многих процессов переноса. Так, у металлов переход к квантовым эффектам наблюдается при размере частиц $1\div 2$ нм, у полупроводников – $50\div 100$ нм.

Такие резкие изменения фундаментальных свойств веществ связаны с изменением соотношения поверхностных и объемных атомов индивидуальных частиц. Поверхность самого идеального кристалла может считаться большим двумерным или даже объемным дефектом, поверхностные атомы в общем случае находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем атомы в объеме кристаллической решетки, и обладают повышенным запасом энергии. До определенного размера частиц доля этих атомов мала, их вкладом в общие характеристики вещества можно пренебречь. У наночастиц свойства поверхностных атомов становятся определяющими.

Известно, что вещества с малыми размерами частиц спекаются при более низких температурах, чем грубодисперсные, и в ряде случаев позволяют получать уникальные изделия. Однако уникальные свойства этих веществ затрудняют их получение. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться друг с другом, агрегироваться. Кроме того, для наночастиц нет инертной среды, они химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Нужно немалое искусство, чтобы получить и сохранить наноматериалы.

К уникальным свойствам наноструктур следует отнести:

- электрические – нанотрубки могут быть диэлектриками, полупроводниками, проводниками и сверхпроводниками, причем на одном материале, например, углероде. При легировании свойства могут значительно изменяться как количественно, так и качественно.
- магнитные – от идеального диамагнетика до ферромагнетика.
- механические – прочность наноструктур в десятки раз превышает прочность лучших сталей; коэффициент упругого удлинения достигает десятков процентов, многократный изгиб на частотах в сотни ГГц не приводит к усталостному разрушению; внутри закрытых наноструктур могут храниться газообразные вещества под огромным давлением.
- теплофизические – теплопроводность и теплоемкость лежит в широком диапазоне значений от аномально малых до аномально высоких.
- гидравлические – в нанотрубках наблюдаются капиллярные эффекты, а также отсутствие гидравлического сопротивления.
- химические – широкий спектр химических реакций с различными веществами; растворимость в растворителях; возможность замены или достраивания в решетку отдельных атомов; возможность построения наноструктуры атом за атомом; выдающиеся адсорбционные свойства.

- оптические – нанотрубки обладают электронной эмиссией, что позволяет строить на их основе излучающие приборы, например, сверхтонкие дисплеи; при облучении или освещении нанотрубки меняют свое сопротивление или геометрические размеры, могут генерировать электрический ток, что создает предпосылки для создания сверхмалых фотоприемных устройств с высоким разрешением и высокоэффективных солнечных батарей.
- комбинированные, например, электромеханические – при изгибе нанотрубки изменяют свое омическое сопротивление, а при пропускании тока - геометрические размеры.

Следует отметить, что наноструктуры изучены еще далеко не полностью, регулярно публикуются сообщения об обнаружении новых свойств.

Широкий спектр уникальных свойств наноструктур и материалов на их основе дают возможность их применения в системах охлаждения и климатехники, выводя эти области техники на качественно новый уровень [1-18].

3. Методы получения наночастиц

Процессы, в результате которых происходит формирование наноструктур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта - гранулометрический состав, форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности могут колебаться в зависимости от способа получения в широких пределах. Методы получения наночастиц разделяют на химические, физические и механические.

3.1 Механические методы

Способы измельчения материалов механическим путем в мельницах различного типа – шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах. Атриторы и симолойеры – это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом- барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане.

Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Измельчение размалываемого материала шарами в отличие от других типов измельчающих устройств происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400-600 л. Механическим путем измельчают металлы,

керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа – порядка 10-20 нм. Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупроченных композитов с размером частиц 5-15 нм. Достоинство: возможность получения «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала. Это происходит за счет взаимодиффузии в твердом состоянии. Кроме этого механические способы измельчения отличаются сравнительной простотой установок и технологии, а также возможностью получать материалы в большом количестве.

Недостатки механических методов - это возможность загрязнения измельчающего порошка истирающими материалами, а также трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

3.2 Физические методы

Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар- жидкость - твердое тело или пар - твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок (рис. 4).

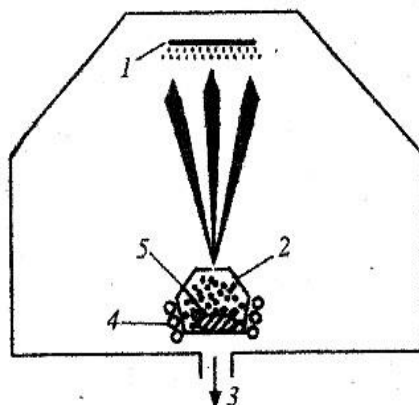


Рис. 4 Схема получения нанопорошков в процессе испарения – конденсация

Сущность метода состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока

через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависит от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер, чем в атмосфере аргона - более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом – десятки нанометров. В свое время появился, а в дальнейшем утвердился способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проволоки металла, из которой намечается получение нанопорошка, с диаметром частиц от 0,1 до 1,0 мкм. Физические методы основаны на процессе испарения – конденсации в вакууме, в среде разреженного газа, либо в плазменной струе. Размер частиц составляет примерно 0,1 мкм. При конденсации пара порошок образуется путем молекулярного формирования частиц в твердой фазе, при чем его свойства зависят от условий процесса. Наиболее перспективными считаются высокоэнергетический электронно-лучевой и лазерный варианты нагрева пробы. Размер образующихся при этом частиц не превышает 0,05 мкм. При распылении металлов в индуктивно-связанной плазме с температурой выше 5000 К получают порошки с размером части 0,01-0,03 мкм. Однако материалы, полученные таким способом, отличаются различной модификацией (отличной от тетрагональной). Достоинство: высокопроизводительные методы. Недостатки: процессы требуют сложного оборудования, а порошки имеют относительно широкое распределение частиц по размерам и содержат большое количество газообразных веществ. Это может привести к невоспроизводимости процессов получения керамических материалов и сложности управления их микроструктурой.

Для получения беспористых нанокристаллических материалов (аморфные сплавы и нанокристаллические материалы) применяются ионно–плазменные методы. Схема установки представлена на рис.5.

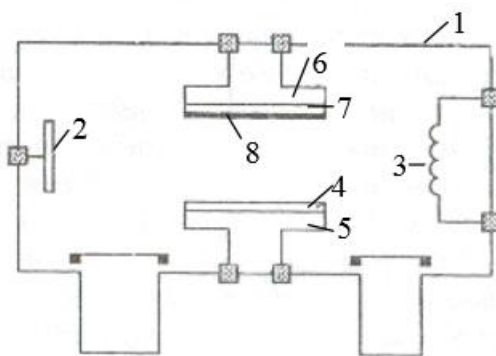


Рис. 5. Схема установки для четырехкатодного распыления, где 1 - вакуумная камера, 2 - анод, 3 - катод, 4 - подставка для мишени, 5 - мишень, 6 - температурно-регулируемое основание для подложки, 7 - подложка, 8 - нанокристаллический материал

В качестве рабочего газа используется аргон высокой чистоты при рабочем давлении в камере 0,66-1 Па. Расстояние мишень-подложка- 3-4 см, что соответствует при данном давлении длине свободного пробега атомов аргона. Для распыления можно использовать два вида мишеней: сплавные и составные.

В качестве подложек служат пластины кремния, алюминия, стекла, ситалла, которые располагаются на медном поддоне с регулируемой температурой. Температура, при которой на подложке формируются НКМ, определяется экспериментально. Она зависит от химического состава распыляемого материала и может варьироваться в широких пределах. Образцы получают в виде фольги с толщиной от 1 до 100 мкм с плотностью равной плотности распыляемого материала.

Рис. 6. иллюстрирует метод синтеза наночастиц с помощью плазмы, создаваемой радиочастотным нагревательными катушками. Изначально металл находится в виде прутка в откаченной камере. В процессе этот металл разогревается выше точки испарения высокочастотными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся снаружи вакуумированной камеры вблизи пестика. Затем в систему впускается гелий, что приводит к образованию в области катушек высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла, и эти комплексы диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы. Частицы обычно пассивируют введением какого-либо газа, например кислорода.

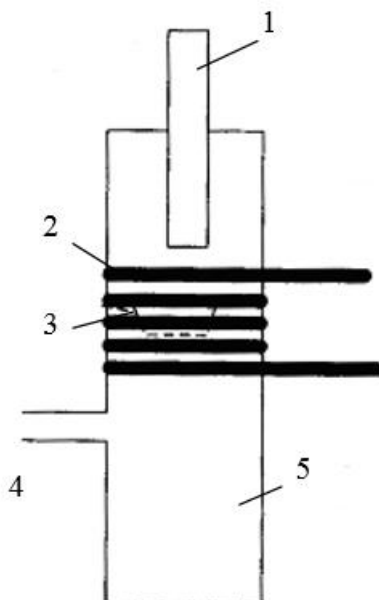


Рис. 6. Схема установки для получения наночастиц с помощью плазмы, разогреваемой высокочастотным полем, где 1- стержень коллектора, 2- высокочастотные катушки, 3- сосуд с металлом, 4- газообразный гелий, 5- вакуумная камера.

3.3 Химические методы

Данные методы синтеза включают в себя различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазные химические реакции, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пресыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы - многостадийные и включают в себя некий набор из вышеупомянутых процессов.

Метод совместного осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используются растворы щелочей натрия, калия, и другие. Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получают высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм. Нанопорошки более сложного состава получают методом соосаждения. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава. Способ гидрофазного взаимодействия осуществляют путем ступенчатого нагрева смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим восстановлением металла. Таким образом, получают металлические порошки с размером частиц в пределах 10...100 нм. Выделение ТВ фазы из суспензий под действием центробежной силы или электростатического поля. Далее выполняется сушка осадка методом центрифугирования или вымораживанием.

Золь-гель метод позволяет получать структуры, которые характеризуются низкой прочностью, определяемой вандер-ваальсовскими взаимодействиями. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после механического разрушения (тиксотропия). Для повышения стабильности данных структур выполняют модификацию добавками ПАВ. Далее выполняют удаление дисперсионной среды, что приводит к образованию прочных фазовых контактов и потере триксотропных свойств. Далее осуществляется высушивание геля, который превращается в твердое тонкопористое тело. Водные гели наночастиц получают путем распыления и сушки. В результате образуются очень окисленные частицы, которые могут быть восстановлены при обработке газами (азот) до порошков нитридов и карбидов. В результате получают сферической формы частицы с размером не более 1 мкм. Достоинства золь-гель метода: возможность получения частиц с заданными свойствами самого малого размера. Недостатки золь-гель метода: длительное время

производства, возможное загрязнение продукта остаточным гидрооксидом или углеродом, сохранение остаточных мелких пор.

Метод гидролиза основан на обменной реакции между веществом и водой. Несколько способов: низкотемпературный (НТ) и высокотемпературный (ВТ). НТ гидролиз – разложение солей металла при комнатной температуре и атмосферном давлении. Размер частиц, форма и кристаллическая модификация определяются раствором. В основе высокотемпературного гидролиза реакция разложения выполняется при температуре 120-250 °С и давлении в несколько торр, что способствует ускорению процесса. Гидролиз используют для производства особо чистых порошков с контролируемыми размерами, формой и составом. Значительное влияние на размер частиц оказывает количество воды: при ее избытке образуются более мелкие порошки (0,2 мкм). Данный метод позволяет получить УДП оксидов с заданными свойствами, однородными по гранулометрическому составу. Также высока воспроизводимость метода. Недостатки метода гидролиза - это длительность процесса и большой объем перерабатываемых материалов.

4. Область применения наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий

Уникальные свойства наноструктур в широком диапазоне определяют и широкий спектр их возможных применений. Уже созданы лабораторные образцы нанодиодов и нанотранзисторов, работающих на частотах в сотни ГГц, разработаны макеты нановесов, на которых можно взвешивать вирусы, опубликована информация о различных вариантах нанотермометров. Проведены успешные эксперименты по разделению газов, таких как водород, азот, кислород. На практике установлена возможность хранения газов, таких как водород, аргон, кислород, метан и других, внутри закрытых нанотрубок с рекордными удельными характеристиками. В бионанотехнологиях и медицине ведутся работы по созданию нанороботов, способных перемещаться по кровеносным сосудам и доставлять лекарства непосредственно к требуемому месту. Уже сейчас сертифицированы и поступили в продажу препараты, содержащие фуллерены.

Нанотехнологии обеспечивают ускорение разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанолекарственных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов).

Применение нанолекарственных стероидного ряда, совмещенных с бактериородопсином, показало существенное (в среднем 1,5-2 раза) увеличение урожайности практически всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные) и технических (хлопок, лен) культур,

повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям. Например, в опытах на различных видах животных показано резкое повышение их сопротивляемости стрессам и инфекциям (падеж снижается в 2 раза относительно контрольных групп животных) и повышение продуктивности по всем показателям в 1,5-3 раза.

В экологии перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также использование различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биodeградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанолекарственных форм на основе бактериородопсина. Исследования, проведенные с натуральными образцами почв, пораженных радиационно и химически (в том числе и чернoбыльскими), показали возможность восстановления их с помощью разработанных препаратов до естественного состояния микрофлоры и плодoносности за 2,5-3 месяца при радиационных поражениях и за 5-6 месяцев при химических.

В военной промышленности нанотехнологии широко используются при изготовлении разведывательных и боевых устройств. В Японии и США уже созданы образцы «цифровой бумаги» - тонкие и гибкие пленочные массивы наноэлектронных схем.

Известно, что наночастицы серебра гораздо эффективнее убивают бактерии и вирусы, чем серебро в компактном состоянии, что делает их полезными для очистки воды и борьбы с инфекциями. Наночастицы серебра, в отличие от антибиотиков, убивающих не только вредоносные вирусы, но и пораженные ими клетки, действуют очень избирательно - только на вирусы, клетка при этом не повреждается. Клетки человека и животных имеют более «высокотехнологичные» стенки, и наночастицы им не страшны. Вирусы же вообще не имеют никакой оболочки.

Так, небольшие концентрации наночастиц добавляют в некоторые кремы из серии "элитной" косметики для предотвращения их порчи во время использования. Добавки на основе серебряных наночастиц применяются в качестве антиаллергенного консерванта в кремах, шампунях, косметических средствах для макияжа и т.д. При использовании наблюдается также противовоспалительный и заживляющий эффект. Ткани, материалы, поверхности, модифицированные серебряными наночастицами, являются, по сути, самодезинфицирующимися. На них не может «ужиться» ни одна болезнетворная бактерия или вирус. Наночастицы не вымываются из ткани при стирке, а эффективный срок их действия составляет более шести месяцев, что говорит о практически неограниченных возможностях применения такой ткани в медицине и в быту. Материал, содержащий

наночастицы серебра, незаменим для медицинских халатов, постельного белья, детской одежды, антигрибковой обуви и т.д., и т.п.

Наночастицы способны долго сохранять бактерицидные свойства после нанесения на многие твердые поверхности (стекло, дерево, бумага, керамика, оксиды металлов и др.). Это позволяет создать высокоэффективные дезинфицирующие аэрозоли длительного срока действия для бытового применения. В отличие от хлорки и других химических средств обеззараживания, аэрозоли на основе наночастиц не токсичны и не вредят здоровью людей и животных.

Люди всегда искали способы борьбы с инфекциями, передаваемыми воздушно-капельным путем - гриппом, туберкулезом, менингитами, вирусным гепатитом и т. п. Но, увы, воздух в наших квартирах, офисах и особенно в местах массового скопления людей (больницы, общественные учреждения, школы, детские сады, казармы, тюрьмы и т. п.) перенасыщен патогенными микроорганизмами, выдыхаемыми зараженными людьми. Традиционные способы профилактики не всегда справляются с этой проблемой, поэтому нанохимики предложили для ее решения новый способ: добавить в лакокрасочные материалы, покрывающие стены заведений, наночастицы серебра. Как оказалось, на покрашенных такими красками стенах и потолках не может жить большинство патогенных микроорганизмов.

Крошечные, незаметные, экологически чистые серебряные наночастицы могут применяться везде, где необходимо обеспечить чистоту и гигиену: от производства косметических средств до обеззараживания хирургических инструментов или помещений. При этом стоимость средств и материалов, созданных на их основе, будет ненамного выше традиционных аналогов, и с развитием нанотехнологий они станут доступны каждому. Фирма Samsung уже добавляет наночастицы серебра в сотовые телефоны, стиральные машины, кондиционеры и другую бытовую технику.

5. Методы исследования наноматериалов

Для исследования наноматериалов необходимо иметь информацию об их атомарной структуре, т.е. определить типы атомов, которые являются строительными блоками вещества, и их взаимное расположение в атоме. Таким образом, к задачам нанотехнологии можно отнести определение размеров наночастиц и визуализацию отдельных атомов.

Находящийся в нашем распоряжении оптический микроскоп позволяет видеть мелкие детали величиной до 0,25 мкм. Дальнейшее усовершенствование данного микроскопа привело к созданию электронного варианта, с помощью которого удастся наблюдать предметы с нанометровыми размерами, он позволяет различать даже атомные решетки, но обнаружить в них дефекты уже не в состоянии.

Поэтому, когда все возможности данного метода были исчерпаны, новым решением стало создание сканирующего туннельного микроскопа, разработанного на основе туннельного эффекта.

В данной главе настоящего издания будут рассмотрены методы и установки, позволяющие получать информацию о наноматериалах.

5.1. Масс-спектральный метод анализа

Для определения размера наночастиц менее 2 нм используют масс-спектрометр. Схема типичного газового масс-спектрометра представлена на рис.7. Принцип работы данной установки следующий: наночастицы ионизируют бомбардировкой электронами, испускаемыми разогретым катодом в ионизационной камере. Ионизация наночастицы происходит благодаря бомбардировке электронами, которые испускает разогретый катод (f) в ионизационной камере (I). Эти положительные ионы ускоряются разностью потенциалов (V) выталкивающей (R) и ускоряющей (A) пластин, затем фокусирующей системой линз (L), диафрагмируются щелью (S) и поступают в масс-анализатор.

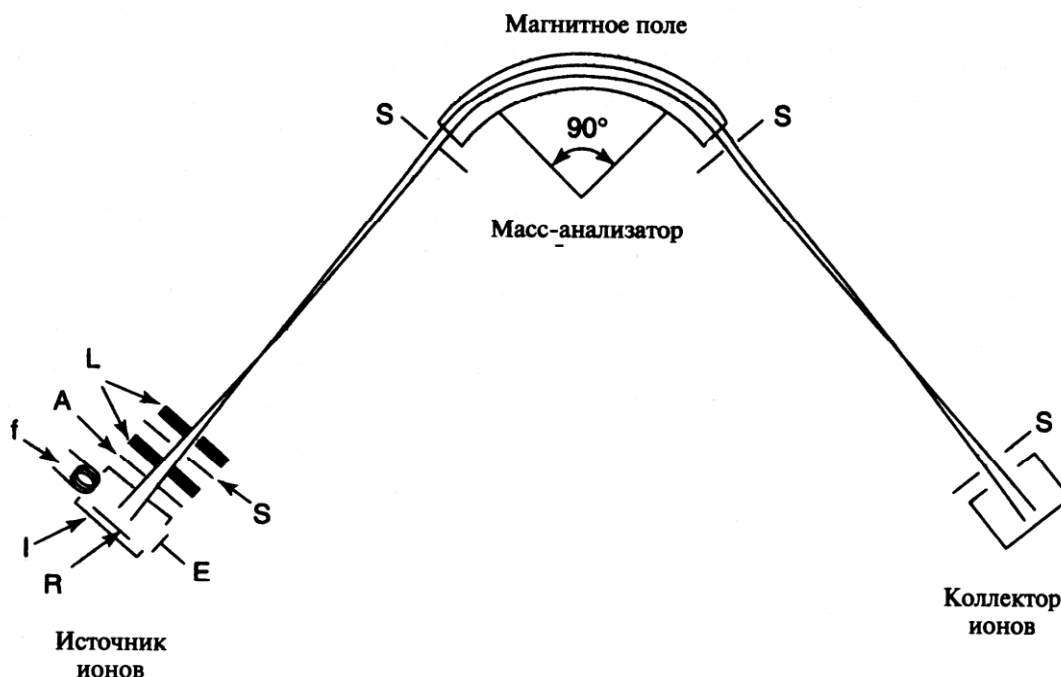


Рис.7. Схема масс-спектрометра, использующего 90° магнитный массанализатор. А- ускоряющая пластина или экстрактор, Е- электронная ловушка, f- нить накаливания, I- ионизационная камера, L- фокусирующие линзы, R- отражатель частиц, S- щели

На рис. 8. показан такой времяпролетный масс-спектр для сажи, полученной лазерным испарением мишени, состоящей из лантана и углерода. Верхний масс-спектр (а) на рисунке, полученный на первоначальном неочищенном экстракте сажи, содержит линии нескольких

фуллеренов: C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} и LaC_{82} . Последний соответствует эндоэдральному фуллерену, а именно: C_{84} с атомом лантана внутри. Вторым (б) и третьим (в) масс-спектры получены на последовательных стадиях выделения LaC_{82} из смеси других фуллеренов методом, называемым высокопроизводительной жидкостной хроматографией.

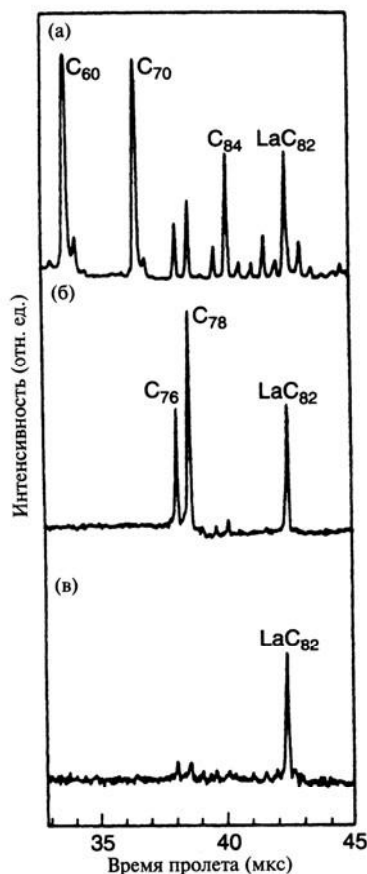


Рис.8. Времяпролетный масс-спектр сажи, образованной при лазерном испарении лантанокислородной мишени, демонстрирующий наличие фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} и LaC_{82}

Спектры относятся к первоначальному экстракту сажи (а), фракции, выделенной на хроматографической колонке (б), второй фракции, полученной из первой после разделения в другой колонке с целью выделения эндоэдрального фуллерена LaC_{82} (в).

5.2. Микроскопия

Как уже упоминалось выше, оптический микроскоп не подходит для работы с нанообъектами. Микроскоп, принцип действия которого основан на электронном пучке, позволяет различать даже атомные решетки. Электронный пучок можно использовать не только для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы, но и для

создания изображения поверхности. Такую роль он играет в электронном микроскопе. Далее будет обсуждаться несколько способов использования электронных пучков для получения изображений с использованием разного типа электронных микроскопов.

5.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Современный просвечивающий электронный микроскоп является одним из наиболее дорогостоящих видов научного оборудования. Просвечивающая электронная микроскопия является наиболее эффективным и многогранным методом структурных исследований материалов. Схема прохождения лучей представлена на рис.9.

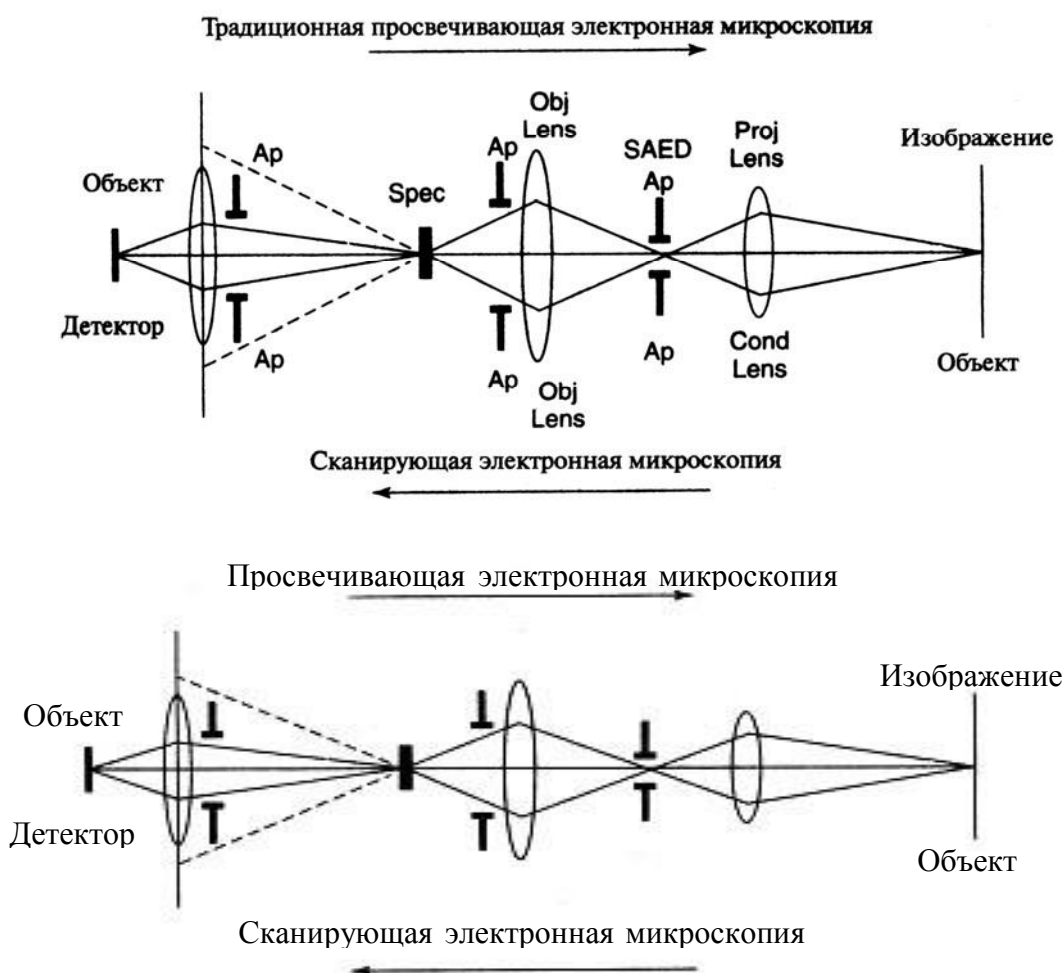


Рис.9. Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии (путь сверху) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (путь снизу)

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец,

рассеиваются при прохождении через него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают искомое изображение.

Если присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают основной вклад в рассеяние. Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны разной эффективностью. Когда отдельные атомы тяжелых элементов находятся на расстоянии, превышающем несколько параметров решетки, их можно в некоторых случаях разрешить этой методикой.

Электроны гораздо сильнее взаимодействуют с веществом, чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Для обычного упругого рассеяния электронов с энергией ~ 100 кэВ среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, называемое длиной свободного пробега, составляет от нескольких десятков нанометров для легких атомов до десятков, а возможно, сотен нанометров - для тяжелых атомов. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. Существенно более тонкие пленки рассеивают слишком мало для получения полезных изображений, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым.

5.2.2. Ионно-полевая микроскопия

Другая техника, дающая разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям, это ионно-полевая микроскопия. В ионно-полевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом, подается положительный потенциал. И электрическое поле, и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, и заряжаются положительно. Эти газообразные катионы отталкиваются иглой и летят от нее вдоль линий электростатического поля на расположенную вблизи фотопластинку, на которой при соударениях создаются засвеченные точки. Каждая точка на пластинке соответствует атому на кончике зонда, так что распределение точек на фотопластинке представляет собой сильно увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы.

5.2.3. Сканирующая микроскопия

Эффективным способом получения изображения поверхности образца является сканирование поверхности электронным пучком с образованием раstra аналогично тому, как электронная пушка сканирует экран в телевизоре. Информация о поверхности может быть получена и с помощью

сканирующего твердотельного зонда, траектория которого проходит по отдельным областям поверхности, вызывающим особый интерес. Сканирование может также выполняться зондом, измеряющим ток, который создается электронами, туннелирующими между поверхностью образца и кончиком зонда, или зондом, измеряющим силу взаимодействия между поверхностью и кончиком иглы. Далее мы по очереди рассмотрим установки, предназначенные для каждого из трех методов: сканирующий просвечивающий электронный микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп.

Электронная оптика сканирующего электронного микроскопа аналогична схеме для обычного просвечивающего электронного микроскопа за исключением того, что при просвечивании электроны летят слева направо, а при сканировании - справа налево. Отклоняющая система сканирующего электронного микроскопа представлена на рис. 10. Отклонение осуществляется магнитным полем, создаваемым электрическим током в катушке. Магнитное поле пропорционально приложенному к ней напряжению V . Магнитное поле катушек создает силу, отклоняющую электронный пучок слева направо по направлению, указанному линией на образце. Переменные магнитные поля катушек вызывают меньшие отклонения. Таким образом, электронный пучок все время перемещается по образцу направо и обратно, постепенно смещаясь вниз и образуя растр, со временем покрывающий всю площадь кадра.

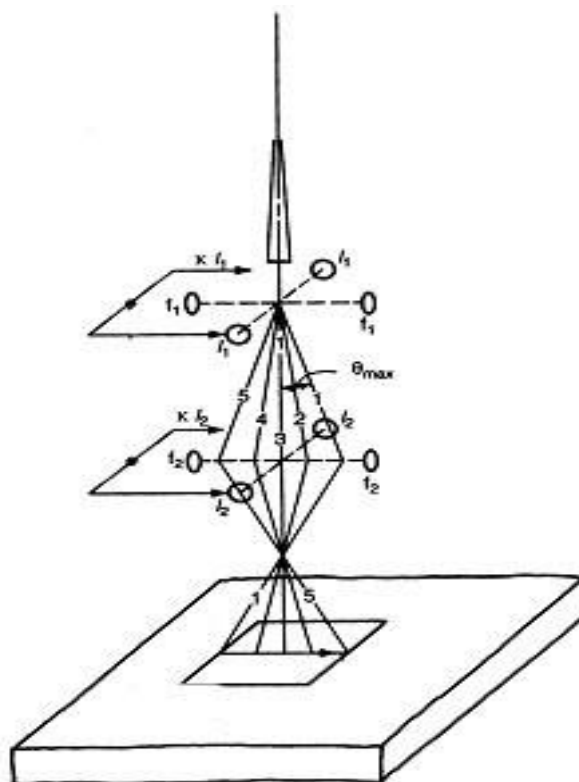


Рис. 10. Двойная отклоняющая система сканирующего электронного микроскопа

В 1981 году был создан первый сканирующий туннельный микроскоп. Туннельный эффект является принципиально квантово-механическим эффектом, не имеющим аналога в классической физике. Он основан на корпускулярно-волновом дуализме (двойственной природе элементарных частиц). С точки зрения классической механики, очевидно, что никакое материальное тело, имеющее энергию E , не может преодолеть потенциальный барьер высотой V_0 , если $V_0 > E$.

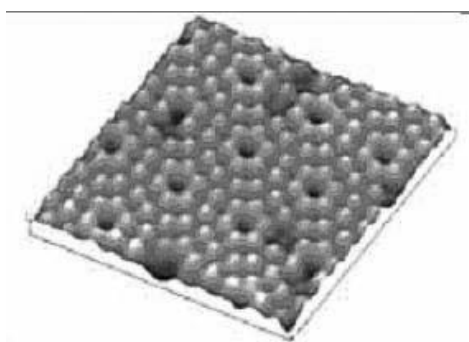


Рис. 11. STM изображение поверхности монокристаллического кремния

Однако, если в качестве материального тела рассмотреть электрон, то оказывается, что даже если высота потенциального барьера выше, чем собственная энергия электрона, то он с определенной вероятностью может оказаться с другой стороны барьера, лишь незначительно изменив свою энергию. Этот феномен объясняется тем, что электрону присущи как корпускулярные, так и волновые свойства. Таким образом, над поверхностью любого проводника или полупроводника всегда наблюдается некоторое количество свободных электронов, ставших свободными благодаря не термоэлектронной эмиссии, а туннельному эффекту. Если взять два проводящих вещества, расположить их на расстоянии 0,5 нм друг от друга и приложить к ним разность потенциалов, то между ними возникнет электрический ток, обусловленный туннельным эффектом, который называется туннельным током. Если при тех же самых условиях к поверхности тела поднести острый предмет, то проводя его над излучаемым объектом, можно получить информацию о строении объекта на атомном уровне. Первоначальная конструкция сканирующего туннельного микроскопа была создана Биннингом и Рорером в 1981 году.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к излучаемой поверхности на расстоянии порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают на него, образуя тем самым слабый электрический ток. Данный туннельный ток экспоненциально

зависит от расстояния между зондом и образцом, т.е. при увеличении расстояния лишь на 0,1 нм туннельный ток уменьшается почти в 10 раз. Зонд перемещается по поверхности образца до получения раstra, так же как и электронный луч в предыдущем случае. Постоянным является либо перемещение по высоте, либо туннельный ток (рис. 12.). У каждого режима свои достоинства и недостатки.

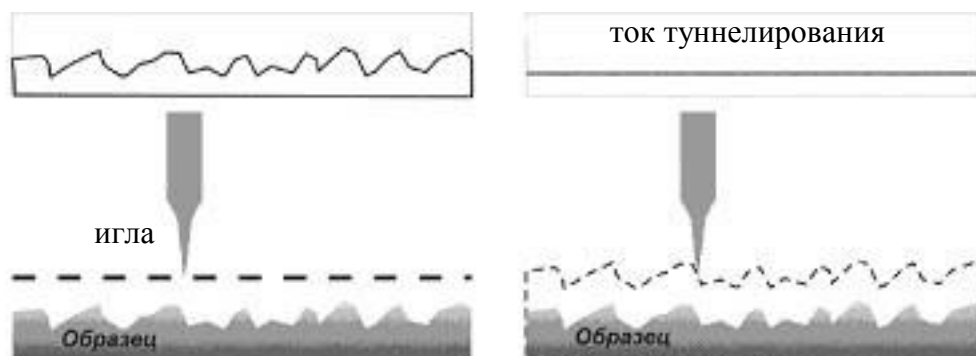


Рис. 12. Режимы постоянной высоты (слева) и неизменного тока (справа) сканирующего туннельного микроскопа.

В режиме постоянного тока цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью, а изучаемым сигналом является вертикальное смещение зонда. Такой режим работы поддерживает один и тот же туннельный барьер при движении вдоль поверхности.

В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время меняется, что отражается в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. Обратная связь используется для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключается. Сканирующий зонд показывает картину распределения атомов на поверхности.

Важной деталью сканирующего микроскопа является пьезокерамический сканер, который обеспечивает перемещение зонда над поверхностью с высокой точностью, благодаря такому явлению, как пьезоэффект, суть которого заключается в следующем: прямоугольная балка, выполненная из пьезоматериала, с нанесенными на противоположные стороны металлическими электродами, будет изменять свои геометрические размеры, если на электроды будет приложена разность потенциалов. И наоборот- разность потенциалов приведет к сжатию балки.

На рис. 13 представлена схема типичного пьезосканера, выполненного в виде тонкостенной трубки с несколькими отдельными электродами. Управляющее напряжение вызывает удлинение или изгиб манипуляторов и, соответственно, перемещение зонда по всем трем пространственным координатам. Конструкция современных сканеров обеспечивает диапазон перемещения зонда до 100-200 мкм в плоскости и до 5-12 мкм – по высоте.

Однако следует отметить, что туннельный микроскоп, позволивший исследовать поверхности на атомном уровне, имеет ряд ограничений.

Поскольку данный прибор основан на туннельном эффекте, то он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

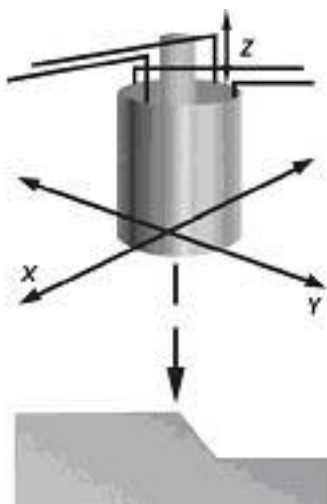


Рис. 13. Схема типичного пьезосканера

В 1986 году был создан атомно-силовой микроскоп, позволяющий исследовать поверхность с атомной точностью. Фундаментальное различие между атомно-силовым микроскопом и микроскопом, представленным выше, заключается в том, что второй измеряет туннельный ток между зондом и поверхностью, а первый – силу взаимодействия между ними.

Атомно-силовой микроскоп может работать в контактном режиме с поверхностью, при котором основную роль играют силы отталкивания электронных оболочек атомов зонда и поверхности и в «бесконтактном» режиме, когда зонд находится на большем расстоянии, и доминируют силы Ван дер Вальса. На рис. 14. представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом.

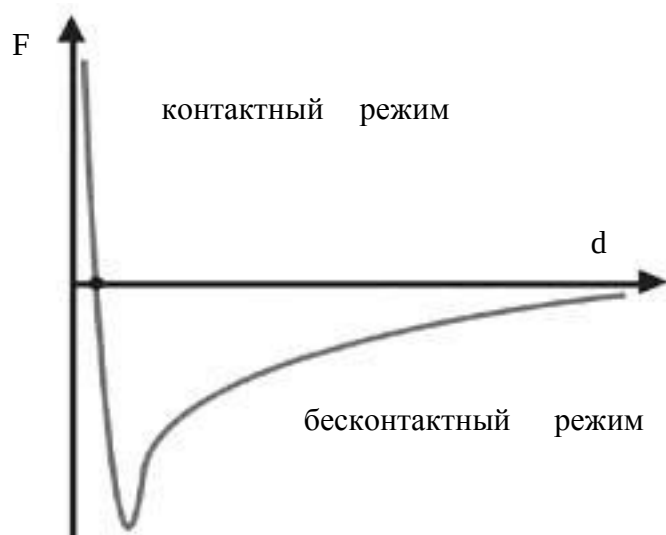


Рис. 14. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

На рис. 15. представлена типичная конструкция атомно-силового микроскопа. В данном случае тоже используется пьезоэлектрический сканнер. Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по изменению интерференционной картины, создаваемой пучком света, направляемым по оптоволокну, либо по отражению лазерного луча.

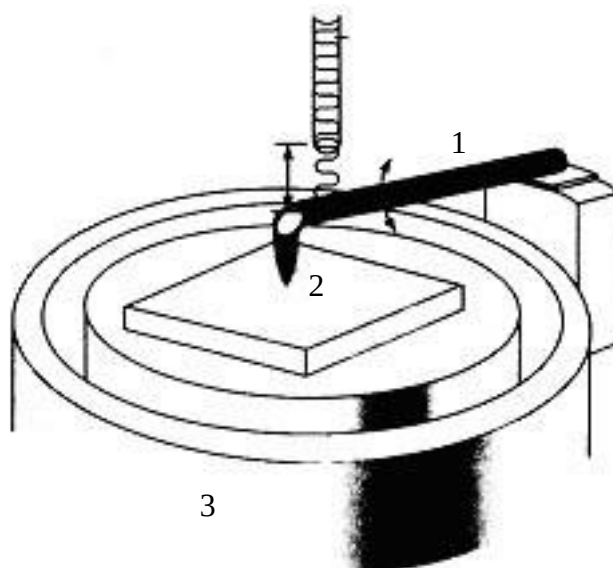


Рис. 15. Схема атомно-силового микроскопа, где 1- кантилевер, 2- образец, 3- пьезоактуатор.

5.3. Спектроскопия

5.3.1. Инфракрасная и рамановская спектроскопия

Колебательная спектроскопия имеет дело с фотонами, связанными с переходами между колебательными уровнями энергии молекул и твердых тел, обычно лежащими в инфракрасном диапазоне частот от 2 до $12 \cdot 10^{13}$ Гц. Энергетическая щель многих полупроводников лежит в этом диапазоне частот и может использоваться инфракрасными методами.

Классическим способом регистрации ИК-спектра является сканирование частоты падающего света, что позволяет детектору измерять изменения интенсивности отражения для тех частот, на которых образец поглощает энергию. Основным недостатком такого подхода, является то, что детектор дает полезную информацию только при попадании частоты на линию поглощения, в то время как большинство времени частота сканирования лежит вдали от таких линий, а детектор перестраивается.

Для избавления от этого недостатка современные ИК-спектрометры облучают образец широким диапазоном частот одновременно. Полученные результаты обрабатываются с помощью преобразования Фурье для приведения спектра к классическому виду.

5.3.2. Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия

Фотоэмиссионная спектроскопия (ФЭС) измеряет распределение энергии электронов, вылетающих из атомов и молекул с разным зарядом и в разных энергетических состояниях. Вещество, облучаемое ультрафиолетовыми (УФ) или рентгеновскими фотонами, может испускать электроны, называемые фотоэмиссионными. Они могли находиться на разных энергетических уровнях в атоме и получить кинетическую энергию E_k , равную разности между энергией падающего фотона, ионизационной энергией E_{ion} соответствующего атомного уровня, то есть энергией, необходимой для удаления электрона из своего атома на бесконечность.

Схема фотоэлектронного спектрометра представлена на рис. 16. Фотоны, порожденные рентгеновской трубкой, падают на образец и выбивают из него фотоэлектроны, попадающие затем в анализатор скоростей. Прошедшие через него электроны фокусируются на детекторе.

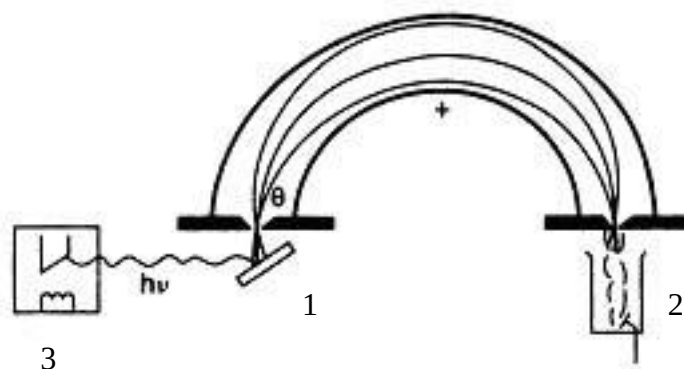


Рис.16. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра: 1- образец, 2- детектор электронов, 3- рентгеновская трубка

Рентгеновский пучок падает на образец (левая нижняя часть рисунка) и выбивает фотоэмиссионные электроны, проходящие через анализатор скоростей, в котором электроны, попавшие в него через левую (входную) щель, только имея скорость в очень узком диапазоне, могут находиться на траекториях, заканчивающихся на правой (выходной) щели и попадать в детектор, находящийся за ней. Таким образом, детектор измеряет количество испущенных электронов, получивших определенную кинетическую энергию.

Величины потенциалов ионизации энергетических уровней атомов или молекулярных ионов в валентной зоне отражают возмущение уровней отдельных атомов окружающей решеткой (кристаллическим полем), так что данные фотоэмиссии несут информацию об этом поле.

5.3.3 Магнитный резонанс

Другой ветвью спектроскопии, предоставляющей информацию о наноструктурах, является магнитный резонанс, включающий в себя исследование микроволновых и радиочастотных переходов. Большинство измерений магнитного резонанса производится в довольно сильных магнитных полях, обычно $B \approx 0,33$ Тл (3300 Гс) для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и $B \approx 1—10$ Тл для ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Далее рассмотрим несколько типов магнитного резонанса.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) - резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого

вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

Электронный парамагнитный резонанс, иногда называемый электронно-спиновым резонансом, позволяет обнаружить неспаренные электроны в ионах переходных элементов, особенно с нечетным количеством электронов, а также свободные радикалы, связанные, например, с дефектами или радиационными повреждениями.

ЭПР-спектроскопия применяется для изучения электронов проводимости в металлических наночастицах, обнаружения электронов проводимости в нанотрубках и определения того, является ли трубка металлической или полупроводниковой с очень узкой щелью, выявления кислородных вакансий в коллоиде полупроводниковых нанокластеров TiO_2 и т.д. Методы ЭПР помогли прояснить переходы с резонансным переворачиванием спинов и уровни Ландау в квантовых точках.

6. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

6.1. Структура и свойства фуллеренов и углеродных нанотрубок

Нанотрубки и фуллерены можно назвать общим термином *углеродные каркасные структуры*. Углеродные каркасные структуры - это большие молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул - это их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки [19-23].



Рис.17. Изображение фуллерена C_{60}

Фуллерены – это молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода, имеющих форму выпуклых многогранников. Схема молекулы показана на рис. 17.

Атомы углерода расположены в их вершинах, а С-С связи пролегают вдоль ребер. Открытие молекулы, похожей на футбольный мяч и состоящей из 60 атомов углерода, признано одним из важнейших открытий в науке XX столетия. Широко известна уникальная способность атомов углерода, связываться в сложные разветвленные и объемные молекулярные структуры.

Однако возможность образования только из одного углерода стабильных каркасных молекул все равно оказалась неожиданной. Экспериментальное подтверждение, что молекулы подобного рода из 60 и более атомов могут возникать в ходе естественно протекающих в природе процессов, получено в 1985г. Молекула имеет 12 пятиугольных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней, образующих форму, близкую к шару. Эти шарообразные молекулы могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной кристаллической решетки. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке составляет около 1 нм.

В фуллеренах больших размеров могут размещаться даже молекулы, в том числе молекулы других фуллеренов малых размеров. Легированные фуллерены называются *эндоэдральными*, при легировании металлом – эндометаллофуллеренами.

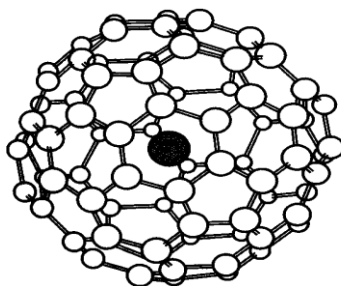


Рис. 18. Изображение эндометаллофуллерена

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой свернутые графеновые листы (шестиугольные структуры) в цилиндры. Метод сворачивания нанотрубок во многом определяет конечные свойства данного материала. Образование трубок происходит самостоятельно, например, на поверхности угольных электродов либо между ними при дуговом разряде. При синтезе нанотрубок образуются различные виды (рис. 19) – многослойные и однослойные:

- однослойные нанотрубки – самый простой вид нанотрубок. Представляют собой единственный графеновый лист, скрученный в цилиндр
- многослойные нанотрубки, которые состоят из нескольких слоев графена, складывающиеся в трубки.

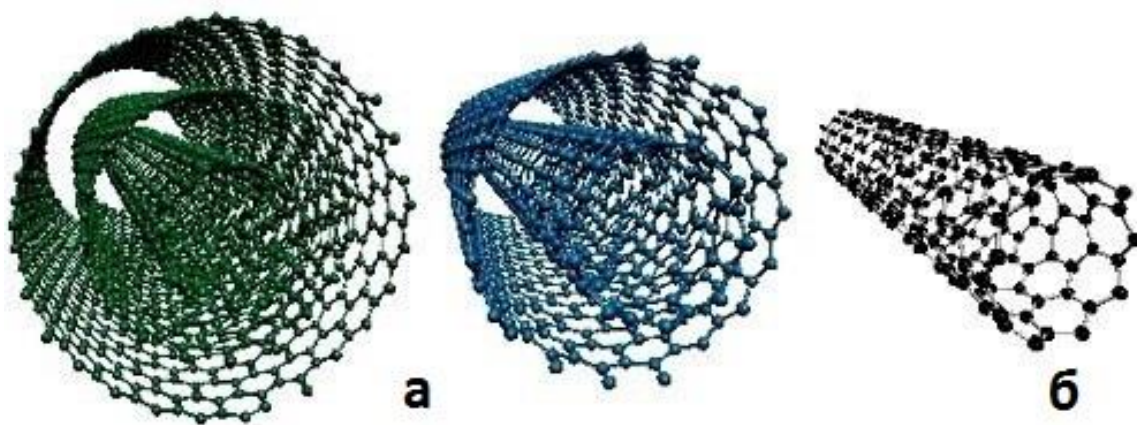


Рис.19. Виды углеродных нанотрубок: а – многослойные нанотрубки; б – однослойные нанотрубки

Свойства УНТ очень зависят от морфологии, размера и диаметра. Различные методы химической модификации УНТ оказались вполне успешными при внедрении функциональных составляющих, которые способствуют лучшему рассеиванию нанотрубки и эффективному термодинамическому смачиванию нанотрубок в полимерных матрицах.

Еще одной областью интенсивных исследований является прививка макромолекулы на поверхности нанотрубки. Ожидается, что добавление целой полимерной цепи окажет большое влияние на свойства нанотрубок по сравнению с низкомолекулярной добавкой.

Большое количество углеродных нанотрубок производится с помощью различных способов, такие как: метод дугового испарения, лазерная абляция, химическая газофазное осаждение, электролиз, синтез пламени и т. д.

УНТ обладают весьма уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Прочность нанотрубок гораздо выше, чем у стали, а плотность в 6 раз меньше. Они не только прочные, но и гибкие, под действием механического напряжения, они не ломаются, а перестраиваются. Нанотрубки выдерживают высокие температуры, вакуум и стойки ко многим химическим реагентам.

6.2. Углеродные нанокомпозиты углеродные нанотрубки/полимеры

Полимерные композиты являются очень востребованным материалом для многих отраслей промышленности. Они применяются как электрические изоляторы, температурные изоляторы, высокопроизводительные смеси в автомобилях и авиационно-космическом строении. В этих композитах УНТ встраиваются в полимерную матрицу композита в виде наполнителя.

Перспективной областью использования полимерных композитов является также создание объемных гетеропереходных полимерных солнечных батарей [24-26].

Для получения нанокомпозитов углеродные нанотрубки/полимеры необходимо диспергировать УНТ и поддерживать взаимодействие и адгезию

между матрицей и наполнителем. К настоящему времени разработаны различные методы, чтобы оптимизировать дисперсию и взаимодействие.

Смешивание растворов - это самый простой и наиболее широко используемый метод для обработки УНТ/полимерных нанокомпозитов, в которых УНТ и полимер смешивается с подходящим растворителем, который испаряется после формирования нанокомпозитных пленок на поверхности подложки. Большой спектр полимеров, таких как ПММА, ПВА, полистирол обрабатывается этим методом.

Ограничивающим фактором смешивания растворов является растворимость полимера в растворителе. Чтобы облегчить эту проблему, используется альтернативный способ обработки расплава, который обычно имеет дело с термопластичными полимерами. Благодаря тому, что термопластичные полимеры размягчаются при нагревании выше их температуры плавления, этот метод является очень ценным для изготовления композитов на основе УНТ. Кроме того, метод подходит для полимеров, которые не могут быть обработаны методом смешивания из-за их нерастворимости в растворителе. Как правило, обработка расплава включает смешивание расплава полимера с УНТ с использованием интенсивных сил сдвига. Дисперсия УНТ может быть улучшена смешиванием, которое может быть достигнуто путем экструзии и методом литья под давлением. Этот метод считается менее эффективным, чем смешивание растворов, потому что высокая вязкость термопластичных полимеров приводит к помехе в достижении равномерной дисперсии УНТ.

Полимеризация *in situ* подразумевает проведение синтеза проводящего компонента непосредственно в объеме или на поверхности матричного полимера, либо помещение подложки в среду, в которой протекает полимеризация. Этот процесс состоит из стадии инициирования, за которой следует ряд стадий полимеризации, в результате чего образуется гибридный материал между полимерными молекулами и наночастицами. Суть метода заключается в дисперсии УНТ в матрицу мономера в присутствии или отсутствии растворителя, за которым следуют стандартные методы полимеризации. В этом методе мономеры являются исходными материалами, а не полимерами. Главное преимущество этого метода в том, что он позволяет прививать молекулы полимера на УНТ, что приводит к лучшей дисперсии и лучшему взаимодействию между УНТ и хвостом полимерной матрицы. Этот метод обычно используется для полимеров, которые нерастворимы и термически нестабильны, и не могут быть обработаны смешиванием растворов и расплавом.

Основной целью укрепления полимерной матрицы углеродными нанотрубками является повышение свойств композита при использовании их в качестве потенциальных материалов для различных отраслей промышленности.

Как упоминалось ранее, углеродные нанотрубки обладают превосходными механическими свойствами, а именно высокий модуль

упругости Юнга, высокая прочность на разрыв, высокий коэффициент сжатия, низкая плотность и т.д. Эти исключительные свойства делают УНТ идеальным наполнителем.

Комбинация УНТ и полимерной матрицы предлагает новые привлекательные электрические свойства и проводящие полимеры. Эти полимеры могут быть использованы для различных технических применений. Например, электропроводящие клеи, антистатические покрытия и пленки, материалы для защиты от электромагнитных помех электронных устройств, материалы для тепловых интерфейсов и т. д.

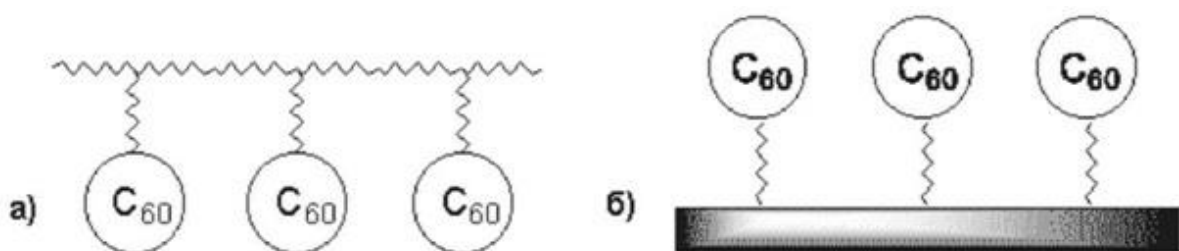
Комбинируя превосходные механические, электрические и теплофизические свойства УНТ с полимерами дают обширный диапазон их возможного применения, включая устройства хранения данных, электроника, спортивные товары, автомобили, фильтры, датчики, и т.д. В настоящее время наиболее распространенной областью применения УНТ/полимера является электроника.

Структурные свойства полимерных нанокомпозитов на основе УНТ очень важны в аэрокосмическом приборостроении. Они могут быть использованы как краски, антирадары, антистатики и др. Из-за способности поглощать тепло, эти нанокомпозиты можно использовать в аэрокосмической промышленности в качестве материалов поглощения электромагнитных волн.

Укрепление эпоксидной смолы УНТ может улучшить механические свойства, такие как прочность, жесткость, долговечность и т. д. Эти свойства можно использовать при производстве спортивных товаров, таких как ракетки для бадминтона, клюшки для гольфа, лыжи. нанокомпозиты УНТ/полимер также играют очень важную роль в автомобильной инженерии. Например, содержание УНТ в эпоксидном покрытии увеличивает адгезионную прочность матрицы, что делает покрытие гидрофобным и устойчивым к коррозии.

6.3. Фуллерены в реакциях полимеризации

Одним из критериев классификации фуллеренсодержащих полимеров является характер включения молекулы C_{60} в полимерную цепь. Выделяется четыре основных типа [27] (рис.20.):



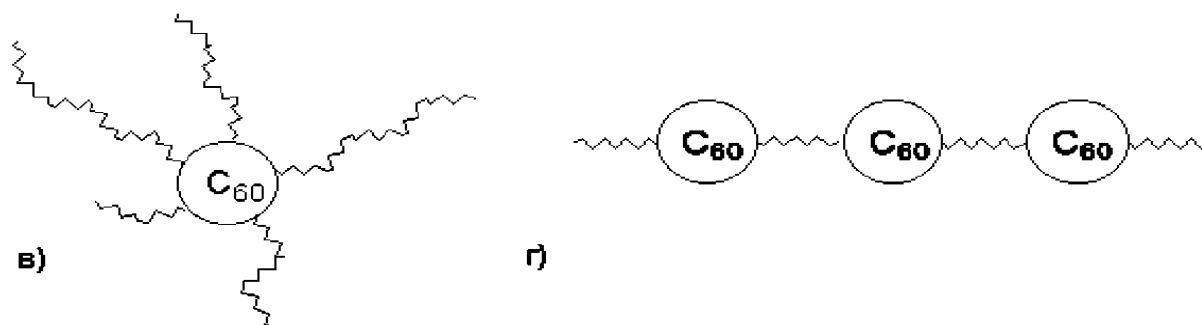


Рис.20. Четыре основных типа включения молекулы C_{60} в полимерную цепь: а) полимеры, содержащие фуллерен в боковой цепи; б) полимеры, прикрепленные к поверхности (привитые); в) звездообразные полимеры; г) полимеры, содержащие фуллерен в основной цепи

Данная классификация, однако, не позволяет отнести некоторые структуры к конкретному типу. Это, например, фуллерен с двумя полимерными цепями или полимер с двумя концевыми фуллереновыми группами, дендримерные структуры, полимеры с поверхностью, модифицированной C_{60} , полимеры с одной концевой C_{60} -группой, полимеры с двумя концевыми C_{60} -группами, полифуллерены и трехмерные сетки, в которых узлами служат молекулы C_{60} .

В качестве еще одной классификации фуллеренсодержащих полимеров может быть предложено разделение их на группы по химическим методам введения молекул фуллерена в полимерную цепь:

1. Реакции радикальной или ионной полимеризации:
 - 1.1. Полимеризация самого фуллерена;
 - 1.2. Полимеризация фуллеренсодержащих мономеров.
2. Реакции сополимеризации фуллерена.
3. Реакции поликонденсации фуллерена и содержащих его мономеров.
4. Использование фуллерена в качестве компонента каталитических или иницирующих систем.
5. Химические превращения полимеров:
 - 5.1. Взаимодействие фуллерена с полимером, содержащим активные функциональные группы;
 - 5.2. Реакции функционализированного фуллерена (производных C_{60}) с полимерными цепями.

При полимеризации фуллерена образование полимерной структуры, то есть макромолекул полифуллеренов, как правило, протекает по механизму циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными двойными связями соседних молекул C_{60} . Происходит разрыв этих связей с образованием четырехчленного цикла. Реакцию циклоприсоединения можно осуществить либо в фотовозбужденном состоянии, либо при переносе заряда на незанятую вырожденную молекулярную орбиталь фуллерена, либо путем повышения давления и температуры.

Полифуллерены, ковалентно связанные между собой молекулы C_{60} , получают облучением их пленок слабым электронным пучком. Инициирование молекул фуллерена осуществляется также высокочастотной плазмой или электрохимическим путем. Высокомолекулярные полифуллерены можно получить фотополимеризацией кластеров C_{60} и C_{70} в смеси растворителей толуол - ацетонитрил (66:34 об. %). В присутствии кислорода полимер не образуется, поэтому необходимо тщательно дегазировать смесь растворителей и реактор.

При высокой температуре ($T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и давлении, равном нескольким гигапаскалям, формируются стабильные полимерные структуры полифуллерена. При этом в зависимости от величины давления и температуры образуются структуры одно- (орторомбическая) или двумерные (тетрагональная или ромбоэдрическая).

При действии на таблетки фуллерена C_{60} давления 1,2 ГПа при 600 К в течение 5 ч происходит реакция циклоприсоединения с образованием полимеров, в том числе линейного строения, в которых фрагменты C_{60} соединены циклобутановыми кольцами.

В полимеризацию, как и в другие химические превращения, C_{70} вступает труднее, чем C_{60} при этом реакция протекает с более низким выходом, что объясняют пространственными препятствиями процесса циклоприсоединения с участием двойных связей в экваториальной области эллипсоидного каркаса. Судя по спектральным данным, при нагревании твердого фуллерена C_{70} при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении не менее 7,5 ГПа образуются димеры.

Полифуллерены, полученные твердофазной полимеризацией, имеют значительно меньшую молекулярную массу по сравнению с полимерами, полученными фотохимическими превращениями фуллереновых кластеров.

Ввиду того, что методы анионной полимеризации позволяют осуществлять синтез узкодисперсных полимеров ($M_w/M_n \sim 1,1$) и варьировать их ММ в широком диапазоне, им отводится особое место среди существующих способов включения фуллерена C_{60} в состав полимера.

Фуллерен C_{60} обладает способностью участвовать в реакциях присоединения с различными нуклеофильными агентами, в том числе и с анионными (металлоорганическими инициаторами и живущими полимерами).

Были идентифицированы соединения AC_{60} , где $A = K, Rb, Cs$, полученные допированием C_{60} щелочными металлами при высокой температуре. Атомы щелочных металлов расположены в октаэдрических узлах гранецентрированной кристаллической решетки.

Линейные полиионы образуются по реакции обратимого циклоприсоединения ионов фуллерита в твердом состоянии при температуре около 400 К. Линейная структура полиионов подтверждена данными ЯМР-спектроскопии.

Двумерные полимерные структуры на основе Na_4C_{60} , в которых планарно расположенные молекулы C_{60} соединены между собой четырьмя одинарными связями, также могут быть получены. Структура полимера доказана методами ЯМР- и Раман-спектроскопии. Однако полифуллерен, синтезированный на основе $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$, представляет собой линейный полимер, в котором молекулы C_{60} связаны между собой одинарными связями.

Синтезированы также водорастворимые фуллеренсодержащие полиэтиленоксиды звездообразной структуры, где молекула фуллерена служит центром ветвления.

Исходя из диметилдихлорсилана, выделен продукт сетчатой структуры на основе ковалентно связанного фуллерена и кремния.

Известна электрохимическая полимеризация функционализированных фуллереном производных тиафена, позволяющая получить новые сопряженные проводящие системы. Мономеры синтезировали путем введения C_{60} в структуру 3-алкил-2,2'-дитиафена и 4-диаза-2,1-3,4-дитиафена. Образующиеся полимеры имеют развитую систему полисопряжения и высокую электропроводность. Для синтеза полимеров с C_{60} в боковой цепи были применены реакции сометатезиса норборнена с квадрицикловым производным C_{60} , служащим фуллеренсодержащим мономером (рис.21).

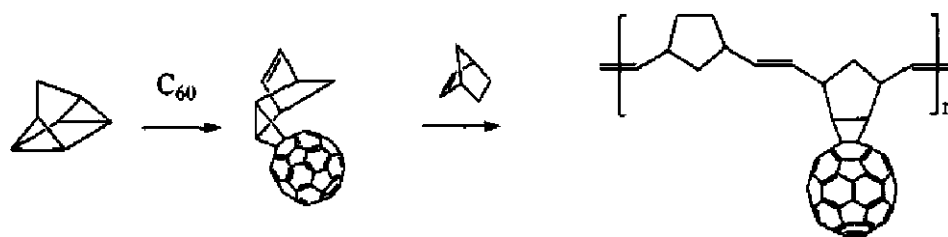


Рис.21. Синтез полимеров с C_{60} в боковой цепи

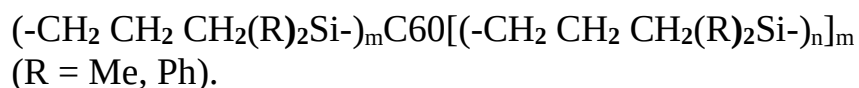
Фуллеренированный мономер может быть получен по реакции циклоприсоединения квадрициклана к C_{60} . Сополимеры C_{60} могут быть получены по радикальному механизму при взаимодействии C_{60} с п-ксилиленом в толуоле при -78°C . Сополимер состав а п-ксилилен: $\text{C}_{60} = 3,4:1,0$ был не растворим и не стабилен на воздухе. Простой метод сополимеризации C_{60} и C_{70} со стиролом в обычных условиях радикальной сополимеризации как в растворе, так и в массе был предложен Cao Ti и Webber S.E.. Сополимер имел линейную структуру и хорошо растворялся во всех растворителях для ПС. Также было показано [38, 39], что радикальной сополимеризацией с различными мономерами, например, стиролом или метилметакрилатом фуллерен C_{60} может быть введен в основную цепь полимера.

Разветвленные сополимеры стирола и C_{60} можно получить сополимеризацией в твердой фазе при 130 °С или в толуольном растворе в присутствии пероксида бензоила при 65 °С.

Накопление олигомерной фракции и невысокие молекулярные массы образующихся сополимеров объясняются способностью C_{60} присоединять большое число радикалов. Из-за этого чаще всего формируются полимерные смеси, различающиеся числом ветвлений. Было найдено, что при полимеризации стирола в присутствии фуллерена образуются продукты сочетания полистирольных цепей с молекулами фуллерена. При захвате радикалов молекулами фуллерена C_{60} последний ингибирует процесс полимеризации с образованием стабильных радикалов RC_{60} . Ингибирующий эффект отмечен при сополимеризации фуллерена с метилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилацетатом и N-винилпирролидоном. Было показано, что на ранних стадиях радикальной сополимеризации C_{60} со стиролом и метилметакрилатом фуллерен вступает в реакцию с преимущественным образованием разветвленных структур. Двустадийное введение радикального инициатора позволяет получить с высоким выходом сополимеры C_{60} с N-винилпирролидоном. Только с такими активными мономерами, как цианоэтилакрилат и циановинилацетат, фуллерен образует сополимеры с выходами до 50-60 %.

Роль C_{60} в радикальной полимеризации стирола может сводиться к образованию стабильных макрорадикалов. C_{60} способен успешно конкурировать с мономером за взаимодействие с иницирующими макрорадикалами. Это приводит к образованию радикалов C_{60} , которые, реагируя с мономером, обеспечивают рост полимерной цепи. Взаимодействие C_{60} с растущим макрорадикалом может привести либо к дальнейшему росту цепи, либо к ее обрыву с включением C_{60} в полимерную цепь в качестве концевой группы. В последнем случае среднее число звеньев C_{60} должно быть близко к единице. Однако, с другой стороны, C_{60} склонен к реакциям полиприсоединения и может присоединить более чем один растущий макрорадикал, что приводит к образованию разветвленных и сшитых полимерных структур.

Для синтеза полимеров с молекулой фуллерена в основной цепи также применяют методы анионной сополимеризации. Например, в случае сополимеризации стирола и C_{60} (Na-нафталиновый комплекс) имеет место образование фуллеренсодержащего в основной цепи сополимера. Отмечено, что параллельно образуется и заметная доля полимера с разветвленной структурой. Линейные полифуллерены, в которых C_{60} соединен с двумя полимерными кремнийорганическими цепями, получены при взаимодействии C_{60} с литий (полисилтриметиленами), образующимися при анионной полимеризации производных 1-силациклобутана:



Представляет интерес применение анионной полимеризации для включения C_{60} в основную цепь полимера с использованием в качестве инициаторов BuLi, Na-нафталин и др. Анионной сополимеризацией получены полимеры ПС- C_{60} -ПС ($M_n = 20900$ для ПС). Сополимеризацию проводили в циклогексане при $50^\circ C$ в присутствии BuLi.

Поликонденсационными методами с использованием фуллеренсодержащих мономеров были получены полиэфирные продукты фуллеренбисфенола с дихлорангидридами двухосновных кислот (рис. 22).

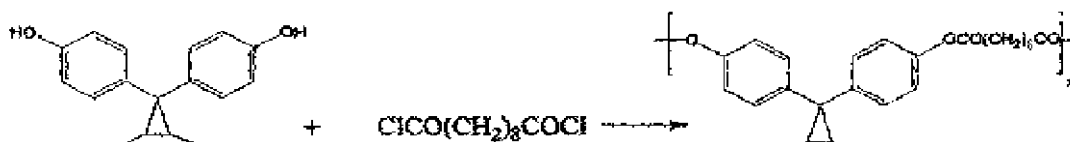


Рис.22. Получение полиэфирных продуктов фуллеренбисфенола с дихлорангидридами двухосновных кислот

Фуллеренсодержащие полиамиды синтезированы путем прямой поликонденсации фуллерен-бис-уксусной кислоты (или ее смеси с изофталевой кислотой) с 4,4-диаминобензофенолом в присутствии трифенилфосфина и пиридина. Характеристическая вязкость полученных полимеров в растёт с увеличением количеств а фуллеренсодержащего компонента.

Поликатионы фуллерена C_{60}^{x+} ($x=1-3$) инициируют циклоцепную полимеризацию, что было установлено при исследовании катионной полимеризации аллена и пропина в газовой фазе под действием поликатиона фуллерена. Оказалось, что однозарядные катионы C_{60}^+ не реагируют с названными мономерами, тогда как катионы C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} инициируют циклоцепную полимеризацию аллена и пропина. Возможно использование фуллеридов калия (содержащих группы C_{60} -калий) для инициирования анионной полимеризации этиленоксида. Причем полианионы фуллерена (с противоионом Li, Na и K) показали отсутствие эффективности в качестве инициаторов полимеризации стирола, акрилонитрила и других мономеров.

Реакции фуллерена C_{60} с низкомолекулярными анионными агентами позволяют получить активные производные фуллерена (фуллериды) с равным числом органических остатков (аддендов) и центров C_{60} -металл.

Возможно использование фуллеридов и в дальнейших превращениях, завершающихся ковалентным связыванием полимерных цепей молекул фуллерена. Например, продукт взаимодействия фуллерена tert-BuOK или кумилкалием использован как инициатор полимеризации этиленоксид, аддукты же C_{60} с н-бутиллитием - для полимеризации трет-бутилметакрилата. Однако отмечаются трудности контролирования реакций C_{60} с анионными агентами, а образующиеся полимеры недостаточно однородны. Кроме того, фуллериды представляют собой набор аддуктов с различным числом активных центров C_{60} -металл.

При анионной полимеризации фуллерен может выступать в роли ограничителя роста цепи, что отмечено при полимеризации акрилонитрила. Высокая скорость полимеризации в этом случае позволяет синтезировать макромолекулы значительных размеров, содержащие на конце C_{60} -группу и отличающиеся линейным строением.

Описаны методы, позволяющие получать фуллеренсодержащие полимеры различной структуры с использованием полимеров с активными функциональными группами. Наиболее удобными объектами для присоединения к C_{60} являются полимеры, содержащие аминогруппы, поскольку именно при взаимодействии C_{60} с полиаминами (полиэтиленамином и поли(4-[[2-аминоэтил]имино]метил]стиролом)) были получены водорастворимые полимеры, графтированные C_{60} по боковым группам (рис.23.).

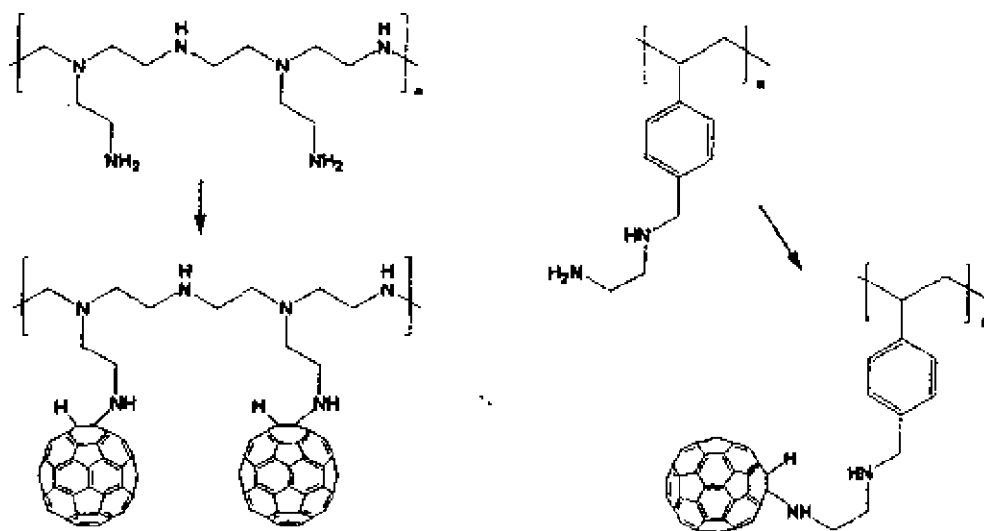


Рис.23. Получение водорастворимых полимеров, графтированных C_{60} по боковым группам

Описано присоединение фуллерена по аминогруппам для ряда других полимеров. Например, осуществлено присоединение C_{60} к полимерам этиленгликоля и пропиленгликоля, содержащим концевые аминогруппы (рис. 24).

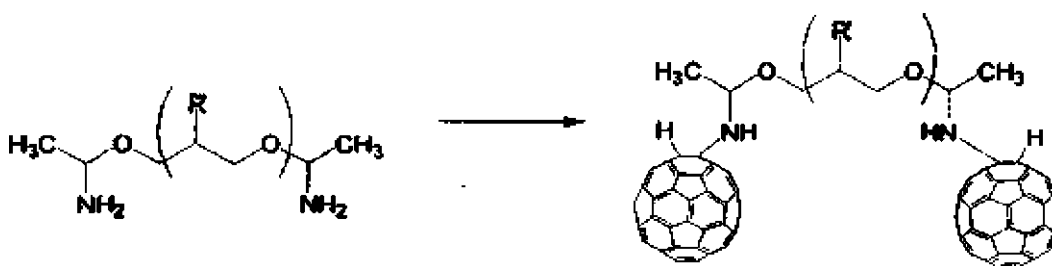


Рис.24. Присоединение C_{60} к полимерам этиленгликоля и пропиленгликоля, содержащим концевые аминогруппы

Таким же образом были получены полисилоксаны и полистиролы с концевыми фуллереновыми группами. Образование линейных структур с молекулами фуллерена в боковых группах возможно в результате присоединения C_{60} по азидным группам сополимеров стирола и азидо-б-метилстирола (рис.25).

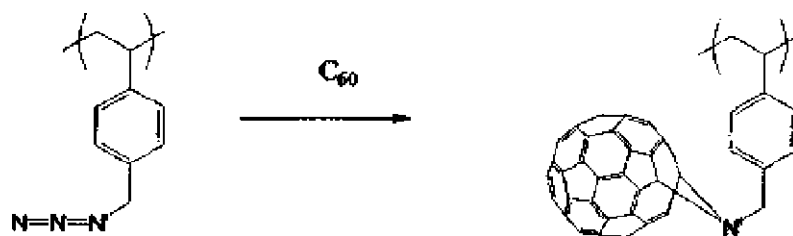


Рис.25. Присоединение C_{60} по азидным группам сополимеров стирола и азидо-б-метилстирола

Отличительной особенностью указанной реакции является присоединение только одной функциональной группы к молекуле фуллерена. В данном случае процесс завершается получением шестилучевого звездообразного полимера, каждый луч которого имеет концевую Сад-группу. Звездообразный полимер с C_{60} -группами на концах лучей был получен в результате взаимодействия избытка фуллерена с гексаазидополистиролом (рис.26).

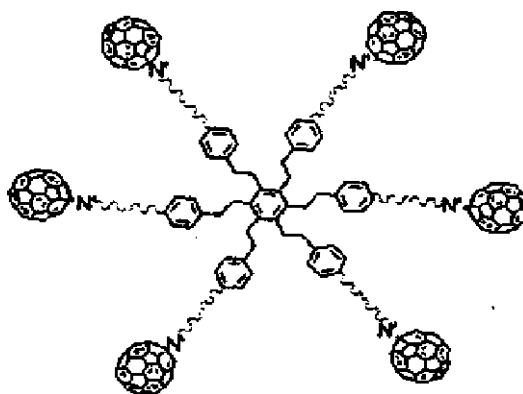


Рис.26. Взаимодействие избытка фуллерена с гексаазидополистиролом

Вовлечение в реакцию фуллерена с бисантраценовыми производными позволяет получить оригинальные линейные структуры (рис.27).

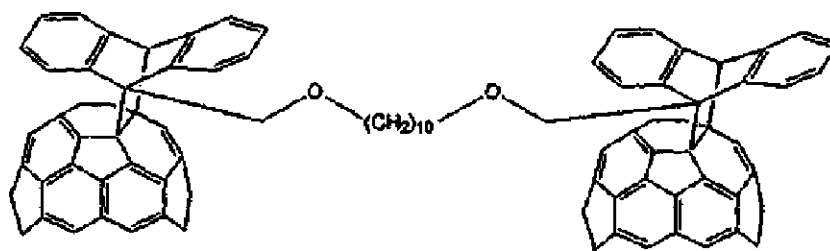


Рис.27. Получение линейной структуры в реакциях с фуллереном

К данному методу введения фуллерена в полимерную цепь относятся также способы, основанные на реакциях фуллерена с полимерами, содержащими активные группы C-Mt и C-OMt (Mt = Li, Na, K), и реакции карбанионных интермедиатов с фуллереном.

Интересны способы введения фуллерена в боковую цепь по реакции Фриделя-Крафтса или Дильса-Альдера.

Фуллериды, синтезированные при использовании *tert*-BuOK, были также привиты по карбонильным группам поли-N-винилпирролидона.

Сравнительно недавно появились данные о реакциях живых полярных полимеров с фуллереном C₆₀. При проведении таких реакций приходится сталкиваться с экспериментальными трудностями, выражающимися в недостаточной стабильности "живых" полярных макроцепей.

Интересны реакции бифункциональных "живых" полимеров с C₆₀. Взаимодействие динатрийтетрамера-*б*-метилстирола приводит к образованию структуры типа "ожерелье" (рис.28).

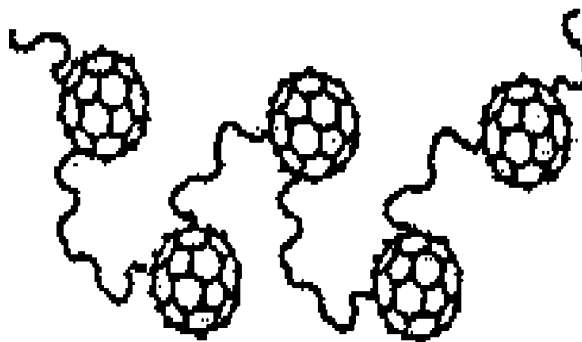


Рис.28. Получение структуры типа "ожерелье"

Графтирование фуллерена проводится и с помощью полимерных алкоколятов. Реализовано присоединение нескольких цепей калиевого моноалкоколята полиэтиленоксида к одной молекуле C₆₀. В результате реакции фуллерена с бифункциональным дикалиевым алкоколятом полиэтиленгликоля выделен нерастворимый продукт с предполагаемой структурой регулярной сетки, узлами которой служат молекулы C₆₀ (рис.29).

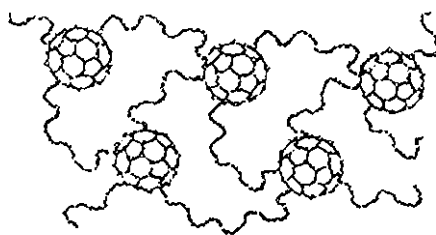


Рис.29. Получение структуры регулярной сетки, узлами которой служат молекулы C_{60}

Применение "живой" полимеризации в синтезе фуллеренсодержащих полимеров открыло широкие возможности получения структур с заданными ММ и ММР отдельных полимерных цепей-фрагментов. Возможен синтез фуллеренсодержащих полимеров на основе реакций C_{60} с живыми неполярными полимерами. Звездообразные структуры, в которых молекула фуллерена является центром ветвления (ядром), возникают в процессе взаимодействия полистириллития (ПСЛ) с C_{60} . Аналогичные результаты получены и при присоединении "живых" цепей полиизопрена к C_{60} .

Акт присоединения каждой цепи ПСЛ к C_{60} сопровождается образованием C_{60} -Li связи на молекуле фуллерена (рис.30).



Рис.30. Образование C_{60} -Li связи на молекуле фуллерена

Продукты с максимальной степенью присоединения (гексаадукты) содержат по шесть активных связей C_{60} -Li и представляют собой уникальные объекты для создания новых сложных регулируемых супрамолекулярных структур.

При синтезе шестилучевых фуллеренсодержащих полимерных соединений возможно варьирование длины луча от четырехзвенной олигомерной цепочки до полимерной с ММ $(3,0-3,6)10^5$. При этом полимеры характеризуются высокой однородностью, и их структура близка к структуре идеального звездообразного полимера, где фуллерен является центром ветвления, а полистирольные лучи расположены сферически-симметрично (рис.31).

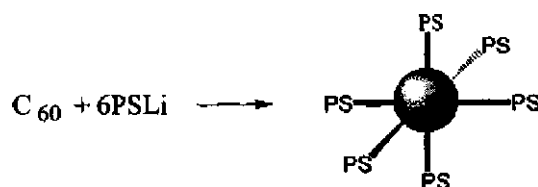


Рис.31. Получение структуры звездообразного полимера

Путем ковалентного присоединения макромолекул к функционализованному фуллерену получены звездообразные полиуретаны с фуллереновым ядром. В качестве агента сочетания в указанных реакциях выступал полифункциональный фуллерен, содержащий 12 гидроксильных групп. Использовали бисфенольное производное фуллерена для объединения двух дендримерных блоков в сложную фуллеренсодержащую дендримерную структуру. Фуллерен C₆₀, обработанный *tert*-BuOK, был присоединен к боковым группам поливинилпирролидона, а метанофуллерендикарбоновая кислота - для присоединения к боковым группам сополимера этиленимина и пропилэтиленимина.

Двенадцатилучевые двудерные регулярные полистиролы получены сочетанием двух активных шестилучевых звездообразных макромолекул с диметилдихлорсиланом (рис.32).

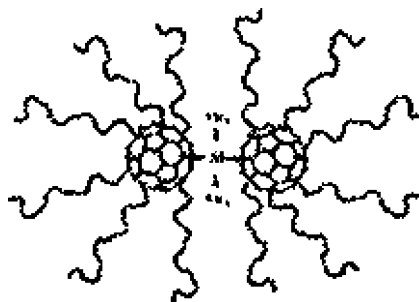


Рис.32. Получение двенадцатилучевых двудерных регулярных полистиролов

Многолучевые звездообразные полистиролы получены функционализацией связей C₆₀-Li при реакции с бензоилхлоридом и последующим взаимодействием карбонилсодержащего гексааддукта с новой порцией живущего полистирола получают (рис.33). Аналогичным образом привиты дополнительные лучи к продукту синтеза бис-аддукта ПСЛ с C₆₀.

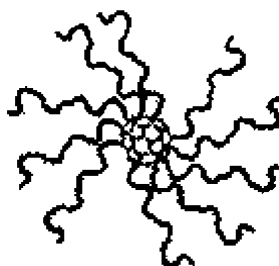


Рис.33. Получение многолучевых звездообразных полистиролов

Структуры типа "браслет со звездообразными подвесками" (сложные графтированные структуры) синтезированы путем прививки шестилучевых активных полистиролов к карбонильным группам поливинилпирролидона (рис.34).

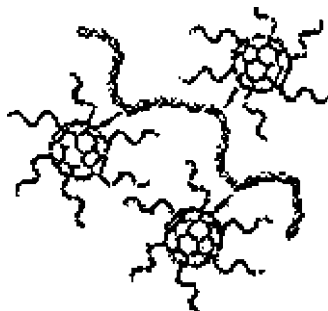


Рис.34. Получение структуры типа "браслет со звездообразными подвесками"

В процессе полимеризации стирола или изопрена в толуоле под действием гексааддукта ПСЛ с C_{60} удалось вырастить дополнительный седьмой луч на шестилучевой макромолекуле полистирола. Полученная структура была названа "Palm-Tree-like" (рис.35).

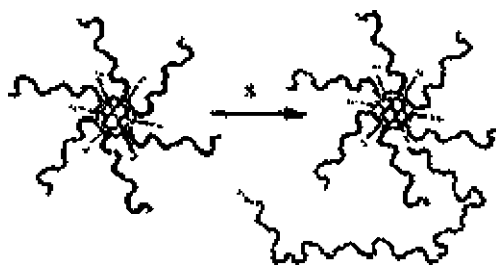


Рис.35. Получение структуры "Palm-Tree-like"

Весьма немногочисленны в научной литературе работы по синтезу гибридных (сочетающих полярные и неполярные высокомолекулярные соединения) фуллеренсодержащих звездообразных полимеров.

Получены звездообразные полимеры с лучами из полиэтиленоксида и поли-трет-бутилакрилата. Авторы указывают на возможность введение одного-двух дополнительных лучей из полиметилметакрилата в шестилучевые звездообразные полистиролы.

Предложен способ модификации активных групп C_{60} -литий на гексааддукте ПСЛ с C_{60} за счет реакции с 1,1 дифенилэтиленом, в результате чего была обеспечена равноценность активных центров в полимеризации трет-бутилметакрилата. Одним из методов подтверждения структуры

полученного 12-лучевого гибридного полимера является селективная окислительная деструкция (рис. 36).

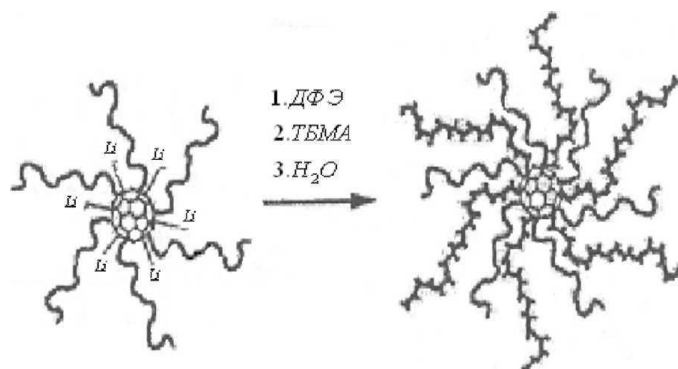


Рис.36. Получение 12-лучевого гибридного полимера

Исследование продуктов деструкции позволяет получить информацию не только о молекулярно-массовых характеристиках полимерных цепей, входящих в гибридную макромолекулу, но и оценить их число и местоположение на молекуле фуллерена.

6.4. Волокна и пленки на основе УНТ

Во многих случаях волокнистые материалы являются более подходящими, чем сыпучие материалы. Кроме того, методы для производства волокна, как правило, подходят для выравнивания нанотрубок в полимерной матрице. Механические/электрические свойства этих материалов значительно улучшены благодаря образованию волокон.

Композитные волокна могут быть получены из расплава или раствора. Так метод коагуляции-пряжения разработан таким образом, чтобы УНТ были прикреплены друг к другу. Агрегация нанотрубок была получена путем введения дисперсии УНТ во вращающуюся водяную баню из ПВС, так, чтобы нанотрубка и дисперсия ПВС текли в одном направлении в точке впрыска. Из-за склонности полимерных цепей заменить молекулы ПАВ на графитовую поверхность дисперсия нанотрубок была дестабилизирована и разрушена до волокна. Эти влажные волокна могут быть извлечены из ванны, промыты и высушены.

В 2002 году был разработан сложный способ получения композита на основе УНТ, процесс сборки слой за слоем. Этот процесс включает в себя создание слоистой композитной пленки путем чередования адсорбции монослоя УНТ и полиэлектролитной цепи, привлеченной друг к другу электростатическим и Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиями. На самом деле, композитная пленка может быть сформирована погружением стеклянной подложки дисперсии УНТ и раствора полимера. Таким образом,

можно собрать до 40 слоев. Для того чтобы дальше повысить структурную целостность пленки, нужно использовать сшивание. После каждого пятого цикла осаждения слой УНТ был заменен слоем полиакриловой кислоты, чтобы ввести карбоксильные функциональные группы для сшивания амида между полиэлектролитами. Пленку затем нагревали до 120 °С, в результате происходило образование амидных связей между полиакриловой кислотой и полиэлектролитной цепью. Кроме того, были также сформированы ковалентные связи между полиэлектролитной цепью и углеродными нанотрубками при таких же температурах и, наконец, пленка была сшита раствором глутаральдегида. Этот метод имеет существенные преимущества, поскольку можно получить очень высокие весовые фракции УНТ (~ 50%), которые приводят к улучшению механических свойств композиционных пленок.

7. Напыление на полимеры наноразмерных частиц

В настоящее время проявляется практический интерес к композиционным метаматериалам на основе полимеров, содержащих металлические наночастицы (МН) [28]. Такие фотонные метаматериалы перспективны с точки зрения их применения в нелинейной оптике, магнитооптике и оптоэлектронике для создания эффективных отражателей, биосенсоров, каталитических систем и т. д.

При их конструировании часто необходимо, чтобы носителями требуемых физико-химических свойств материала были его поверхность или приповерхностный слой, а объем полимера сохранял исходные свойства, что, например, позволяет создавать гибкие ультратонкие дисплеи и носители информации.

Развитие современных нанотехнологий позволяет совершенствовать и создавать новые способы формирования структур типа полимер-МН. Известны, по крайней мере, два технологических способа контролируемого синтеза МН на поверхности полимера или на заданной глубине. Во-первых, это метод ионной имплантации в полимеры, находящиеся на момент облучения в вязко-текучем состоянии.

Облучение жидкой эпоксидной смолы при определенных значениях ее вязкости ионами серебра или кобальта позволяет синтезировать МН в приповерхностной области органической матрицы [29-31]. В зависимости от вязкости эпоксидной смолы и скорости ее отверждения (полимеризации) удастся формировать композиционные структуры с МН различных форм, размеров и распределения по размерам.

Другой не менее эффективный и достаточно распространенный технологический метод создания композиционного материала типа полимер-МН основан на осаждении термически испаряемого металла (олова, селена, индия, золота, меди, серебра) на поверхность полимера, находящегося в расплавленном состоянии, т.е. органического материала, находящегося при

температуре выше точки стеклования (T_g). При этом обнаружено, что морфология металлполимерного переходного слоя (интерфейса) претерпевает существенные изменения в зависимости от вида полимера, его температуры, скорости осаждения, типа металла или последующего отжига композиционного метаматериала. При данной методике могут быть использованы различные полимеры, например, стирин-гексометакрилат ($T_g = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{exp}} = 60\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$) [32–34], полиметилметакрилат ($T_g = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{exp}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), полистирол ($T_g = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{exp}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), поликарбонат ($T_g = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{exp}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Общим для этих методов является насыщение поверхностного слоя полимера атомами металла с тем, чтобы в дальнейшем из пересыщенного раствора примесных атомов сформировать МН. При этом удастся достигнуть высокого уровня заполнения металлом объема полимера. Как было уже отмечено, основной особенностью методики термического испарения является необходимость нагрева полимера до температуры $T > T_g$ для перевода его в жидкое или размягченное состояние.

Методика получения основана на осаждении термически испаряемого металла, но не на нагретую органическую матрицу, а на химически разжиженный растворителем полимер (эпоксидную смолу), что позволяет обеспечить релаксационное вязко-текучее состояние (молекулярную подвижность) полимерной матрицы при более низких температурах (ниже $T_g = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ для эпоксидной смолы). Степень динамической вязкости эпоксидной смолы можно изменять путем изменения концентрации добавляемого отвердителя. После окончания процесса осаждения металла вследствие полимеризации эпоксидная смола через некоторое время переходит в твердое состояние.

Так, синтез наночастиц серебра в полимерной матрице, находящейся в релаксационном вязко-текучем состоянии, осуществляется методом термического испарения металла в вакууме на размягченные (ниже точки стеклования) высокомолекулярные органические подложки при комнатной температуре. Подбирают такую скорость осаждения серебра, чтобы частицы металла не могли образоваться во время дрейфа атомов серебра от испарителя до подложки. При осаждении серебра методом термического испарения в вакууме на подложки из эпоксидной смолы, имеющие различные значения вязкости, атомы металла могут диффундировать в объем подложки на разную глубину в зависимости от ее вязкости. Этот процесс ведет к формированию наночастиц серебра в приповерхностном объеме полимера.

8. Полимерные нанокомпозиты

Полимерные нанокомпозиты имеют уникальные свойства и находят широкое применение во многих областях науки и техники. При решении задач охраны окружающей среды, в медицине, в процессах очистки и осушки углеводородных газов незаменимыми являются эффективные сорбенты, в

том числе и полимерные нанокомпозиты, полученные на основе доступного сырья [35].

Нанокомпозиты на основе полимерных матриц и нанотрубок способны изменять свою электрическую проводимость за счет смещения нанотрубок относительно друг друга под влиянием внешних факторов. Это свойство можно применить для создания микроскопических сенсоров, определяющих интенсивность механического воздействия за сверхкороткие промежутки времени.

Материалы, содержащие полимерное связующее в качестве матрицы, склеивающей наполнители, называются полимерными композиционными материалами (ПКМ). Комбинируя объемное содержание компонентов, можно получить ПКМ с требуемыми значениями прочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, сорбционными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами [36,37].

Среди всего обширного класса ПКМ новым типом наполненных материалов являются полимерные нанокомпозиты (НК), в которых, по крайней мере, один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина или высота) не превышает 100 нм [38,39]. Благодаря высокой дисперсности наполнителя, такие системы могут обладать необычными свойствами, которые не удастся получить для «традиционных» композитов. Функциональными компонентами полимерных НК могут являться металлы, полупроводники, другие неорганические и органические вещества.

По формальным признакам методы получения композитных материалов, представляющих собой полимерную матрицу, в которой случайным образом распределены ультрадисперсные частицы или кластеры (совокупность прилегающих друг к другу дискретных частиц металла в виде агрегатов неопределенной формы и величины) могут быть разделены на три большие группы: физические, физико-химические и химические.

Как правило, такое деление весьма условно и основывается главным образом на способе формирования наноразмерных частиц (НРЧ) и на характере их взаимодействия с матрицей. К первому типу методов, базирующемуся на представлениях об отсутствии химического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, следует отнести многочисленные варианты смешения НРЧ с полимерами или олигомерами; их микрокапсулирование в полимерную оболочку (в том числе и методами полимеризации на поверхности); гетероагглюляцию таких частиц на полимерных порошках, пленках, волокнах; напыление; экструзию и т.д. В более распространенных случаях, когда предполагается либо установлено взаимодействие между компонентами, речь идет о химических методах получения таких композитов. К физико-химическим с известной долей условности можно отнести образование новой фазы упариванием растворителя, отверждение расплавов в жидких средах, экстракционное замещение, некоторые типы коацервации и др.

В любом композите основополагающим принципом достижения высокого технического эффекта повышения прочностных свойств или придания тех или иных функциональных свойств является равномерное распределение наполнителя. Для нанодисперсных наполнителей эта проблема особенно важна. В дополнение к статистическому распределению нанодисперсного наполнителя в нанокompозитах существует проблема стабилизации наночастиц в связующем.

К наиболее перспективным методам получения полимерных нанокompозитов относятся [40-42]:

- синтез нанокompозитов *in-situ* при полимеризации матрицы на катализаторах, нанесенных на углеродный наноматериал (в этом случае углеродные наноструктуры играют роль и носителя катализатора полимеризации, и нанонаполнителя);
- синтез нанокompозитов при интенсивном перемешивании модифицированных либо немодифицированных наноуглеродных частиц в расплаве или растворе полимера;
- получение нанокompозитов в смешанных полимерных матрицах при перемешивании полярного и неполярного полимеров.

Для получения полимерного композиционного материала с заданными механическими, химическими, диэлектрическими или же теплофизическими свойствами необходимо было ввести в полимерную матрицу определенное количество модифицирующего наполнителя. Причем если говорить о композиционных материалах, армированных макроэлементами, то, как правило, количество вводимого в полимер наполнителя исчислялось десятками массовых процентов. В случае нанокompозитов речь идет о гораздо меньших количествах вводимого модифицирующего наполнителя. В качестве примера можно привести создание композита на полимерной основе с наполнителем из наночастиц серебра. При концентрации серебра всего в несколько десятитысячных долей процента композит проявляет необычайно сильное бактерицидное действие.

Однако уникальные свойства наноматериалов затрудняют их получение. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться, агрегироваться. Кроме того, наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Таким образом, нельзя получить нанокompозиционный полимерный материал по известным и отработанным технологиям.

Технология получения нанокompозиционного материала в первую очередь зависит от типа наночастиц, которые вводятся в полимер. Так, при получении нанокompозитов на основе различной керамики и полимеров применяется золь-гель-технология, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры. Сначала алкоголяты подвергают гидролизу, а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов. В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки. Существует также метод синтеза, в

котором полимеризация и образование неорганического стекла протекают одновременно. Возможно применение нанокompозитов на основе керамики и полимеров в качестве специальных твердых защитных покрытий, а также как оптические волокна.

8.1. Металлополимеры

Металлополимеры — композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице, получают несколькими методами: термическим разложением металлсодержащих соединений в растворе-расплаве полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей. Введение в полимерную матрицу металлических частиц с размерами большими, чем расстояние между цепями, сшивками и кристаллическими блоками, приводит к нарушению структуры полимера и ухудшению свойств композита.

С уменьшением размеров частиц металла и полимера меняются свойства как исходных компонентов, так и композиционного материала. Изменение доли границ раздела позволяет менять свойства материала. Металлические наночастицы наполнителя приводят к реорганизации надмолекулярной структуры полимерной матрицы.

8.2. Полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов

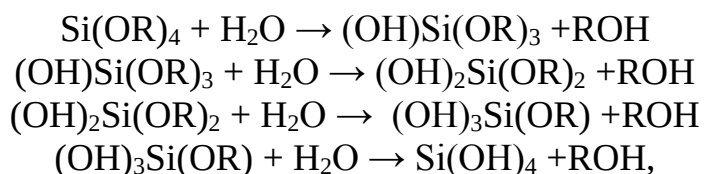
Полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов и полиэлектролитов, обладающие сорбционными и биоцидными свойствами были разработаны для очистки и обеззараживания воды. Сущность использованного метода синтеза заключается в химической модификации природного минерала — монтмориллонита. Модификация достигается созданием полимерного слоя на поверхности и в межслоевом пространстве минеральной матрицы в соответствующих условиях.

Гранулированные сорбенты, представляющие собой нанокompозиты на основе глинистого минерала и биоцидных полиэлектролитов, обладают всеми необходимыми технико-экономическими характеристиками для использования в процессах очистки природных и сточных вод. Они недороги за счет использования природного минерала, обладают высокой пропускной способностью и высоким ресурсом работы, устойчивостью к микробиологическому разрушению за счет содержания биоцидных полиэлектролитов. Основными сферами применения полимерно-глинистых сорбентов являются: очистка воды от загрязнений тяжелыми металлами и органическими поллютантами; использование сорбентов в качестве средства

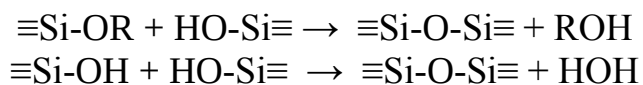
ликвидации загрязнений на водоочистных сооружениях, в автохозяйствах, на автозаправочных станциях, котельных и т.п.; индивидуальное использование населением в бытовых условиях в гаражах, мастерских и других хозяйственных помещениях в качестве одного из средств ликвидации загрязнений и защиты окружающей среды. Полимерный нанокомпозит может применяться для очистки воды в динамическом режиме, концентрирования металлов и улучшения агротехнических свойств почвы.

Полимерматричные нанокомпозиты на основе слоистых природных и синтетических материалов легли в основу нового класса композиционных материалов – гибридных нанокомпозитов.

Гибридные нанокомпозиты представляют собой материалы, включающие в свой состав частицы, как органических (молекулы или маромолекулы), так и неорганических материалов, диспергированных до наноразмерного уровня и образующих между собой устойчивые химические связи. Подобные материалы находят применение в качестве энергетических наноматериалов, при производстве сенсоров, специальных видов керамики, тонкопленочных структур и оптических покрытий; и характеризуются свойствами, резко отличающимися от свойств материалов полученных с использованием чистых компонентов, входящих в их состав. Наибольшие успехи в получении этих нанокомпозитов были достигнуты с использованием золь-гель технологии. Золь-гель технология получения композитных наноматериалов основана на проведении реакции гидролиза молекулярных химических материалов-прекурсоров, образующих при этом наноразмерные частицы, диспергированные в растворителе («золь»). Далее стимулируется поликонденсация частиц золя, при которой наноразмерные частицы образуют кластеры, формирующие объемную матрицу, называемую «гелем» и содержащую в своих порах молекулы растворителя. Последующее испарение растворителя позволяет получить легкое твердое тело с развитой внутренней поверхностью, называемое «аэрогель» или «ксерогель». Золь-гель синтез проводится при относительно низких температурах и позволяет получить материалы, однородные по своему строению и свойствам, а также предоставляет возможность легко вводить в их состав частицы самой различной природы. Значительную часть внутреннего объема гелей (аэрогелей) занимают мезо-поры (диаметр от 1 до 100 нм), особо привлекательные для диспергирования в них наноразмерных частиц и получения, таким образом, композитного наноматериала. Примером применения такой технологии является следующая схема синтеза. Сначала алкоколяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов



В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки. Поскольку золь-гель реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах мономера и алколюатов неорганического предшественника M(OR)_n , не требует высокой температуры, в реакционные схемы удастся включать органические соединения как в виде активных олигомеров, так и готовых полимеров. В качестве органического компонента используют многие соединения (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен и полиметилметакрилат) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией. Можно создать, например, высокодисперсные нанокомпозиты на основе полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана с включенными в неорганическую сетку олигомерами. В ряде случаев по этой технологии получают наноразмерные композиционные частицы. Например, мезопористый алюмосиликат был получен путем совместного гидролиза $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_3$ в присутствии $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ в качестве структурообразующего агента. После гидролиза было проведено удаление органических составляющих путем отжига в токе кислорода. Для получения наночастиц серебра алюмосиликат пропитали раствором AgNO_3 и восстановили в токе водорода. Полученный нанокомпозит проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления метанола.

Методов проведения золь-гель реакции несколько. Дж. Марк, например, предложил осуществлять гидролиз и конденсацию в набухшей полимерной матрице. В ходе такой реакции образуются взаимопроникающие органическая и керамическая сетки, что обеспечивает уникальные механические свойства конечного материала. Существует также метод синтеза, в котором полимеризация и образование неорганического стекла протекают одновременно. За счет этого расширяется класс используемых мономеров, кроме того, при сушке конечного продукта не происходит заметной усадки, как в способе Марка. Нанокомпозиты на основе полимеров и керамик сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материала по сравнению с исходными компонентами. Такие нанокомпозиты еще не приобрели коммерческой ценности. Однако очевидно, что в ближайшее время они найдут применение в качестве специальных твердых защитных покрытий и для неорганических, и для полимерных материалов, а также как световоды и оптические волокна, адгезивы, адсорбенты и, наконец, как

новые конструкционные материалы. Наноккомпозиты со слоистой структурой также создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слои монтмориллонита толщиной ~ 1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой (капролактамом, бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию. В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных наноккомпозитов с применением слоистых силикатов, способных к эксфолиации (расслоению) на единичные слои нанометровой толщины в полимерной матрице. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала, а также без существенного влияния на прозрачность полимерного материала. Полиолефины являются самыми крупнотоннажными промышленными полимерами с легкой перерабатываемостью, химической стойкостью, низкой стоимостью и широким спектром областей применения. Разработка новых наноккомпозиционных материалов на их основе должна расширить области их применения в качестве конструкционных материалов с повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью, барьерными характеристиками и огнестойкостью. Однако, для наноккомпозитов на основе полиолефинов пока не удается достичь таких же значительных эффектов изменения всего комплекса механических и функциональных свойств, как в случае полярных полимерных матриц, что связано с ограниченной совместимостью неполярных полимеров с алюмосиликатами и трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные нанослои в полиолефиновой матрице, от которой в первую очередь зависит эффективность улучшения комплекса свойств полимерных наноккомпозиций. Поэтому в настоящее время усилия исследователей направлены на системный поиск высокоэффективных путей повышения интенсивности процессов интеркаляции полимера и эксфолиации частиц слоистого силиката в неполярных полимерных матрицах. Предлагаемый в работе способ полимеризации исходного мономера внутри межслойного пространства частиц слоистого наполнителя представляется эффективным для достижения наиболее полной эксфолиации частиц наполнителя и, соответственно, реализации максимального улучшения комплекса свойств наноккомпозитов [43] (рис.37).

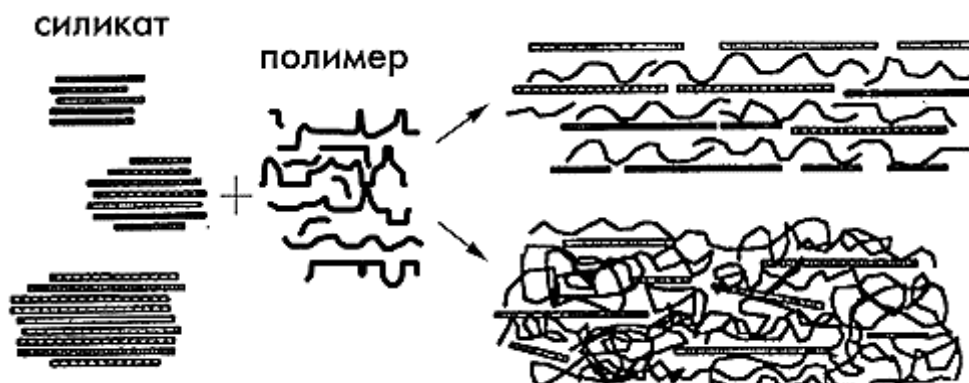


Рис.37. Слоистые нанокompозиты на основе алюмосиликата и полимера с низким его содержанием (справа вверху) и высоким (справа внизу)

Так получают слоистые нанокompозиты с высоким содержанием керамики. Эти материалы характеризуются высокими механическими свойствами, термической и химической стабильностью. Но даже и небольшое количество алюмосиликата значительно улучшает механические и барьерные свойства полимера. Так, по сравнению с чистым полиимидом влагонепроницаемость полиамидного нанокompозита, содержащего всего 2 мас. % силиката, снижается на 60 %, а коэффициент термического расширения - на 25 %. Отметим, основная проблема при создании слоистых нанокompозитов на основе глин и тому подобных керамик - обеспечить равномерное раскрытие слоистых структур и распределение мономера по материалу.

Полимерные нанокompозиты на основе глинистого наполнителя и полиолефиновой матрицы - это относительно новые перспективные материалы, сочетающие такие ценные качества, как улучшенные эксплуатационные свойства, экологическая чистота и относительная дешевизна производства. По своей структуре эти системы представляет собой смесь множества тонких силикатных пластинок толщиной около 1 нм и поперечным размером от 30 нм до нескольких микрон, размещенных в полиолефиновой матрице. Частицы наполнителя могут образовывать отдельные кристаллиты (тактоиды) из нескольких (порядка десятков) параллельных пластинок или располагаться по объему материала хаотично. В первом случае нанокompозиты называются интеркалированными, во втором - эксфолированными.

При низкой термодинамической совместимости наполнителя и матрицы молекулы полимера не могут проникнуть в промежутки между слоями силиката. Получающийся в данном случае материал представляет собой просто механическую смесь полимера и минерала - это обычный дисперсно наполненный микрокомпозит. Несовместимость органических и неорганических компонентов представляет большую проблему. Эта проблема решается с помощью модификации глины органическим веществом. Модифицированная глина приобретает свойства хорошо диспергироваться в полимерную матрицу и взаимодействовать с цепочками

полимера. При формировании интеркалированного нанокompозита молекулы полимера диффундируют в пространство между близкорасположенными параллельными силикатными пластинками. В результате чего происходит разбухание кристаллита, но без потери порядка в расположении его слоев. При образовании эксфолиированного нанокompозита молекулы полимера не только проникают в зазоры между слоями тактоида, но и раздвигают их до такой степени, что происходит его разрушение, и ранее параллельные силикатные пластинки приобретают хаотичную ориентацию.

Разработаны методы получения нанокompозитов на основе органоглин. Полимерный нанокompозит может быть получен тремя основными методами: в растворе, в расплаве и в процессе синтеза полимера. Существуют и другой метод получения нанокompозитов такой, как золь-гель процесс. Но для получения полимерных нанокompозитов на основе органоглин наиболее широко используются методы получения в расплаве и в процессе синтеза полимера.

Метод получения полимерных нанокompозитов в расплаве состоит в смешении расплавленного полимера с органоглиной. В ходе интеркаляции полимерные цепи в существенной степени теряют конформационную энтропию. Вероятной движущей силой для этого процесса является важный вклад энтальпии взаимодействия полимер органоглина при смешении. Стоит добавить, что полимерные нанокompозиты на основе органоглин успешно получают экструзией.

Получение полимерного нанокompозита в процессе синтеза самого полимера заключается в интеркалировании мономера в слои глины. Мономер мигрирует сквозь галереи органоглины и полимеризация происходит внутри слоев. Реакция полимеризации может быть инициирована нагреванием, излучением или соответствующим инициатором.

Изучение распределения органоглины в нанокompозите (полимерной матрице) имеет большое значение, так как свойства получаемых композитов напрямую зависят от степени распределения органоглины. Процесс формирования нанокompозита протекает через ряд промежуточных стадий. На первой стадии происходит образование тактоида – полимер окружает агломераты органоглины. На второй стадии происходит проникновение полимера в межслойное пространство органоглины, в результате чего происходит раздвижение слоев до 2-3 нм. На третьей стадии происходит частичное расслоение и дезориентация слоев органоглины. На последней стадии происходит расшелушивание. На самом деле, в получаемых полимерных нанокompозитах могут присутствовать все указанные структуры, что зависит от степени распределения органоглины в полимерной матрице. Расшелушенная структура является результатом очень хорошей степени распределения. При избытке органоглины и плохой степени диспергирования возможно присутствие агломератов органоглины в полимерной матрице, что подтверждается методом рентгено-лучевой дифракции.

Слоистые наноматериалы получают также различными методами физического осаждения из газовой фазы и химического осаждения из газовой фазы электроосаждения, методом многократной прокатки и другими методами. Полученный методом многослойный наноламинат Mo-W толщиной 50 мкм состоял из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышает аналогичные характеристики сплава соответствующего состава. Многократным повторением цикла вакуумная диффузионная сварка - прессование-прокатка получены наноламинаты Fe-Ag и Fe-Cu с толщиной слоев 20 нм.

8.3. Полимерные нанокомпозиты с «интеллектуальными» свойствами

Еще одно важное направление (развиваемое в разных лабораториях, в том числе и в нашей) это синтез “умных” полимерных наноматериалов. В его основе лежит молекулярное распознавание и упорядочение составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий - ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т.д.

В живом мире примеров подобной самоорганизации не перечесть, это и вирусы, и рибосомы, и белковые волокна, и мембраны, и ферментные комплексы. Все они не синтезируются целиком, а собираются из макромолекулярных субъединиц. Так, одинаковые белковые молекулы, взаимодействуя между собой за счет слабых сил, образуют геометрически регулярные структуры (спирали, кольца, гексагональные формы), которые упаковываются в плоские слои или трубки. Похожим образом можно реконструировать *in vitro* вирус табачной мозаики, просто смешав в растворе вирусные белок и РНК: сначала возникают белковые структуры в виде двойных колец, а затем они “нанизываются” на молекулу РНК. Так постепенно строится вирусная частица - длинный стержень, в котором спирально закрученная РНК заключена в цилиндр из одинаковых белковых молекул. Можно было ожидать, что самоорганизация свойственна не только биополимерам, но и синтетическим макромолекулам.

“Умные” материалы чувствительны к разным внешним воздействиям - химическому составу окружающей среды, изменениям температуры и давления, электрического или магнитного поля и т.д. А значит, они могут найти широкое практическое применение.

Для создания композита также используют технологию осаждения нанотрубок из газовой фазы. Суть метода состоит в испарении при высокой температуре углерода, который потом осаждается на более холодную кремниевую подложку. Затем осаждённый слой заливают жидким полидиметилсилоксаном. После кристаллизации полимер усиливается трубками и превращается в нанокомпозит. Композит отделяют от подложки и получают готовый материал.

9. Золь-гель технологии с участием полимеров

Методы золь-гель химии (sol-gel или dip- и spin-on-glass process, spin-spraycoating, sol-gel glasses), нашедшие широкое применение во второй половине XX в., являются одними из универсальнейших конденсационных способов получения наночастиц, стабилизированных оксидными неорганическими или полимерными матрицами. Традиционная золь-гель концепция основывается на гидролизе и конденсации алкоксидов металлов и многих металлоидов, включая различные способы их модификации. Основные реакции протекают при невысоких температурах с использованием заранее приготовленных или параллельно синтезируемых полимеров и являются удобными препаративными методами для получения органо-неорганических нанокомпозитов, сопоставимыми с промышленным силикат-интеркаляционным способом. Подбором соответствующих условий размеры формирующихся наночастиц в композите могут быть доведены до 10 нм.

Полимер-неорганические материалы отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью в сочетании с оптимальными свойствами теплопереноса и находят широкое практическое применение благодаря уникальным физическим и химическим свойствам: добавка наноразмерного неорганического компонента в полимерную матрицу улучшает механические свойства материала и проницаемость полимеров.

Нанокомпозитные золь-гель материалы, совмещающие органическую и неорганическую фазы, - объекты новейших нанотехнологий, так как одновременно сочетают лучшие свойства оксидов металлов и полимеров либо биополимеров. Они используются в качестве разнообразных контактных линз, оптических волноводов, термостойких покрытий, запоминающих и печатающих устройств, химических фильтров, твердых электролитов, биосенсоров, полупроводников, катализаторов всевозможных реакций, печатной литографии, струйной печати, электроформования и др.

Введение неорганических наполнителей в полимеры по технологии “in situ - золь-гель процесс” позволяет получать гомогенные продукты постоянного химического состава, высокой чистоты и с хорошей воспроизводимостью. Гомогенность исходного раствора обеспечивает достаточный контроль за размерами и микроструктурой неорганического наполнителя в полимере. В свою очередь, строгий контроль за наноструктурой органо/неорганических нанокомпозитов - важнейший фактор формирования высокофункциональных самоорганизующихся материалов; хотя нанокомпозиты, полученные этим методом, испытывают изменения структуры и морфологии в ходе термических превращений. Важно, что золь-гель метод является бессточным и экологически чистым.

Чтобы получить гибридные композиционные материалы как с ковалентной связью между полимером и неорганическим компонентом, так и без нее, были апробированы разнообразные органические полимеры, модифицирующие морфологию неорганических сеток. Особенно удобный путь - комбинирование неорганических (оксиды кремния, титана, алюминия, ванадия, молибдена и др.) прекурсоров для интеркалирования полимерной фазы и полимерных сеток на молекулярном уровне. Для материалов или процессов их формирования в результате гелеобразования (перехода золя в гель) в системах, включающих полимер или его прекурсор, используют понятие "полимерный золь-гель синтез". Такой путь позволяет, с одной стороны, детальнее изучать механизм формирования наночастиц, регулировать их размеры, а с другой - конструировать класс новейших материалов, обладающих синергизмом свойств исходных компонентов: неорганическая фаза может захватывать внутрь своеобразной "ловушки" - оксидной сетки - не только наночастицы, но и мономеры или звенья полимеров. Межфазным взаимодействиям между неорганическим и полимерным компонентами в таких неравновесных самоорганизованных системах отводится ведущая роль. Нанометровые размеры строительных блоков (ими также могут быть кремниевые нанотрубки или листы, керамика типа слоистых силикатов, включая гетерометаллическую керамику и др.) придают композитам улучшенные свойства по сравнению с обычными микрокомпозитами, благодаря максимальной межфазной адгезии.

Получаемые путем полимерного золь-гель синтеза материалы широко распространены, наиболее перспективные и быстро развиваемые органо-неорганические нанокомпозиты, причем основные исследования в этой области выполнены в последние годы. На стадии синтеза нанокомпозитов золь-гель методом наночастицы оксидов металлов могут быть получены и введены в заранее приготовленные органические полимеры (*ex situ* процессы). Как и получаемые другим путем, такие нанокомпозиты классифицируют по природе взаимодействий между органической и неорганической фазами: нанокомпозиты с межфазной ковалентной связью и нанокомпозиты лишь со слабыми (водородными) связями между ними. Они включают жесткий неорганический металлоксидный полимер и органический полимер, способный связывать ионы металлов, формируя металлополимерный комплекс. К настоящему времени известны многочисленные варианты сочетания золь-гель процесса с органическими ингредиентами: модификация поверхности полимерами, включая адсорбцию, различные типы покрытий или прививок коллоидных частиц и др. Чаще всего в золь-гель синтезе используют системы полимер/ТЭОС на основе самых разных макромолекул: ПММА, поли(н-бутилакрилат), ПВС, ПЕО, ПВА, ПВП, поли(N,N-диметилакриламид), кремнийсодержащие полимеры, поли(амид-этиленоксид), поли(этиленоксид-со-эпихлоргидрин), полиоксазолин, полифосфазен и многие другие.

Микроструктура таких нанокомпозитов регулируется образованием слабых ван-дерваальсовых, водородных связей или гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями. Альтернатива этому - внедрение полимера (или его прекурсора) в оксогель при смешении алкоксидов металлов или импрегнирование (интеркаляция) их внутрь пор сетки оксидного ксерогеля. Известны многочисленные варианты покрытия наночастиц, формирующихся в ходе золь-гель синтеза, полимерными латексами. Еще чаще осуществляют обратный процесс - покрытие латексных частиц образующимися наночастицами, например, в результате гидролиза $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Требуемая толщина покрытия достигается концентрационными соотношениями, а после кальцинации ($250\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) получают полые наночастицы TiO_2 , причем с повышением температуры их морфология изменяется в ряду: аморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ рутил $\rightarrow$ анатаз.

Поскольку системы полимерная матрица - неорганический компонент, как правило, термодинамически несовместимы, в обычных вариантах получения гибридных нанокомпозитов поверхность частиц наполнителя перед смешением аппретируют специальными агентами. Гибридные же материалы, получаемые в ходе золь-гель синтеза, формируются по механизму взаимодействия поверхностных гидроксильных (или специально введенных) групп неорганических частиц с химически активными группами полимеров, в том числе и с концевыми. Общая схема такого взаимодействия (полимер как промежуточное звено) представлена на рис. 38.

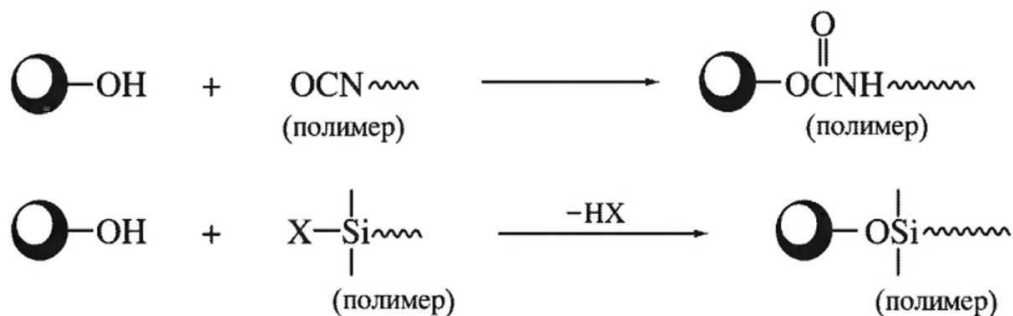


Рис. 38. Схема взаимодействия между функциональными группами ингредиентов в гибридных нанокомпозитах. $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$

В таких системах имеют место нековалентные взаимодействия между боковыми функциональными группами. Более того, амфифильные полиорганосилоксаны (гидрофильная внутренняя часть и гидрофобная оболочка) и сами могут служить стабилизирующими агентами (своеобразными нанореакторами) для наночастиц, например, благородных металлов.

Интересный метод - получение нанокомпозитов ПП/ TiO_2 в специальном двухшнековом экструдере (рис.39), позволяющем осуществлять синтез *in situ* в расплаве ПП (соотношение длины к диаметру $L/D = 34.5$).

Правовинтовой шнек служил зоной подачи, а левовинтовой - зоной расплава ПП перед впрыскиванием $\text{Ti}(\text{O}-\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$; две последующие зоны смешения: блок перемешивания с пятидисковым разбрасывателем (в течение нескольких секунд) и левовращающий - выпускающая матрица. Жидкий титановый прекурсор непрерывно впрыскивался с постоянной скоростью через подающий механизм и смешивался с расплавом ПП.



Рис. 39. Профиль шнека и точки локализации инъекции $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

Также могут быть получены нанокомпозиты на основе ПА-66 и кластеров триоксида вольфрама (WO_3), формирующих через золь-гель синтез наночастицы размером 1-10 нм. Комбинация WO_3 (10 мас. %) с ПА-66 приводит к интригующим результатам, например динамический модуль упругости (модуль накопления) при 258 °С увеличивается в 6 раз.

Вовлечение в золь-гель синтез водорастворимых полиимидов позволяет в значительной степени улучшать совместимость органо-неорганических компонентов нанокомпозита nH/SiO_2 . Нередко в такие системы вводят небольшие добавки агентов типа 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, обеспечивающих ковалентное связывание наночастиц с полимерной цепью. Это определяет хорошую прозрачность полиамидных нанокомпозитных пленок, а также улучшает их термические и механические свойства (предел прочности и удлинение при разрыве достигают величин 91 МПа и 9.86% соответственно при содержании SiO_2 15%).

Интересен метод получения нанокомпозитов на основе новолачных смол, модифицированных 4,4'-бисмалсимилидифенилметаном, в сочетании с алкоксипроизводными титана. Частицы TiO_2 , диспергированные в матрице новолачной смолы, имеют размер меньше 150 нм, однако введение титановой фазы хотя и повышает модуль при температурах ниже 200 °С, но не улучшает T материала и уменьшает его термостабильность из-за неполного удаления ацетилаcetона (AcAc) (рис.40), координирующегося с титантетрабутоксидом.

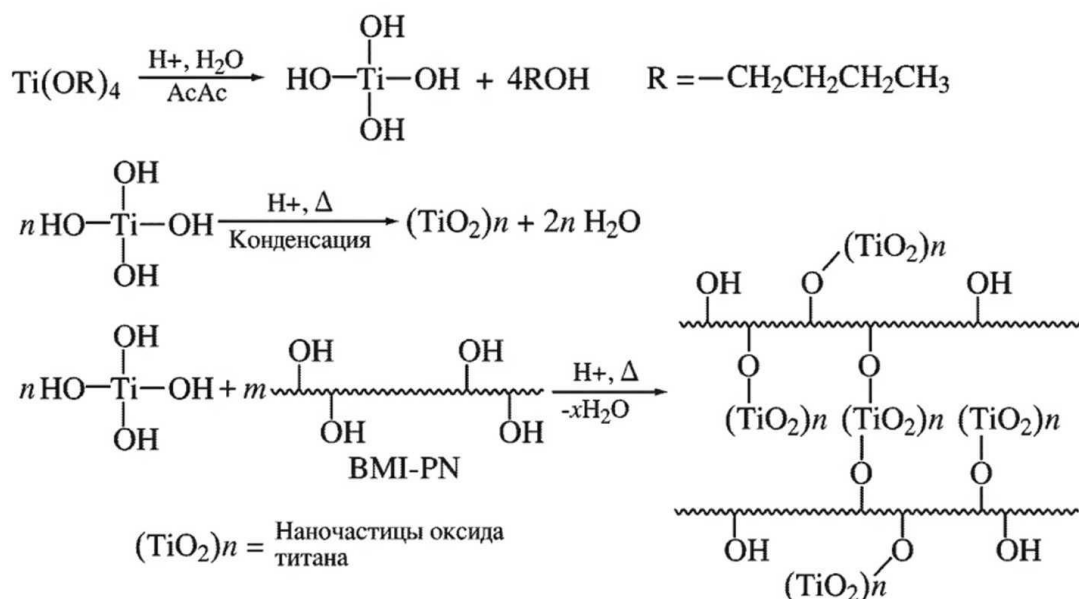


Рис. 40. Схема получения нанокompозита на основе новолачной смолы, модифицированной бисмалеимидодифенилметаном, и наночастицами TiO_2

Отметим еще одну интересную возможность использования золь-гель полимерного синтеза. Речь идет о формировании неорганических покрытий на поверхности полимерных материалов. Этот подход может быть продемонстрирован на примере образования мультикомпонентных микросфер Ni/ПС/TiO_2 . Предварительно синтезированные наночастицы Ni покрывались оболочкой ПС в ходе радикальной полимеризации стирола, после чего гидролизом Ti(OBu)_4 формировалось неорганическое покрытие. Такой многослойно покрытый материал обладал высокой чувствительностью (откликом) к электрическому и магнитному полям.

Таким образом, золь-гель методы являются одними из универсальнейших конденсационных способов получения наночастиц, стабилизированных оксидными неорганическими или полимерными матрицами. Основные реакции протекают при невысоких температурах с использованием заранее приготовленных или параллельно синтезируемых полимеров и являются удобными препаративными методами для получения органо-неорганических нанокompозитов.

Золь-гель технологии с участием полимеров получили развитие с двух направлений: сочетание реакций полимеризации и золь-гель синтеза нанокompозитов в *in situ* и полимерный золь-гель синтез.

Полимер-неорганические материалы, полученные этими методами, отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью в сочетании с оптимальными свойствами теплопереноса и находят широкое практическое применение благодаря уникальным физическим и химическим свойствам.

10. Микрокапсулирование в полимерную оболочку

Термин "микрокапсулирование" означает получение микрочастиц какого-либо вещества в защитных оболочках из пленкообразующих полимерных материалов. В результате микрокапсулирования диспергированное до нужной степени твердое или жидкое вещество превращают в порошок, состоящий из микрокапсул размером от нескольких мкм до нескольких мм. Содержание капсулируемого вещества (КВ) в микрокапсуле обычно составляет 70-85 % от массы микрокапсул, но может достигать и 95-99%. КВ в микрокапсуле может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии и представлять собой индивидуальное вещество, твердые смеси различных веществ, суспензии, эмульсии, растворы. Полимерная оболочка, разобщая наноразмерные частицы друг с другом и с внешней средой, выполняет функции стабилизирующего агента. Она может использоваться в качестве высокомолекулярных соединений животного и растительного происхождения, например:

- белки (желатин, альбумин, казеин);
- декстраны;
- производные целлюлозы (метил-, этил-, ацетил-, нитро-, карбоксиметилцеллюлозу);
- природные смолы (камеди, шеллак);
- синтетические полимеры и олигомеры — полиолефины, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакриламид, эпоксидные и полиэфирные смолы, полиамиды, полиорганосилоксаны;
- парафины и стеарины.

10.1. Теоретические основы и технология микрокапсулирования

Существует большое число технологических приемов получения микрокапсулированных продуктов. Все они основаны на процессах пленкообразования в гетерогенных системах — на границе раздела: жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело, газ — жидкость, газ — твердое тело.

По механизму пленкообразования все методы микрокапсулирования можно разделить на три основные группы:

- пленкообразование из растворов;
- пленкообразование из расплавов;
- пленкообразование в результате полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ на поверхности капсулируемого вещества

Для осуществления микрокапсулирования подготовленное КВ вводят в исходный раствор, размешивают до мелкодисперсного состояния и, пользуясь одним из описанных выше приемов, вызывают возникновение фазы. Выделяющаяся в виде мелких капелек фаза при дальнейшем перемешивании системы обволакивает частицы КВ с образованием

непрерывной оболочки. Для облегчения диспергирования КВ в жидкой среде иногда используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). При правильном подборе ПАВ их присутствие в системе, содержащей гидрофобное и гидрофильное КВ, препятствует так называемому обращению фаз. Следует, однако, учитывать, что присутствие ПАВ в оболочках микрокапсул снижает их прочность, ускоряет диффузию КВ и растворение оболочек в жидких средах.

10.2. Микрокапсулирование методом пленкообразования из растворов

В процессах, основанных на этом механизме пленкообразования, используют растворы в органическом растворителе или в воде. В таблице приведены типичные сочетания компонентов, используемые при микрокапсулировании методом пленкообразования из растворов. Необходимые условия образования оболочки на поверхности частиц КВ являются:

- нерастворимость КВ в используемой для диспергирования среде и осадителе;
- большое поверхностное натяжение на КВ по сравнению с поверхностным натяжением фазы;
- малое поверхностное натяжение на границе раздела этих фаз.

Таблица 1

Компоненты трехкомпонентных систем, используемые при микрокапсулировании методом пленкообразования из растворов

Полимер	Растворитель	Осадитель
Поливинилацетат	Ацетон	Вода
	Трихлорэтилен	Гексан
	Метанол	Бутиловый спирт, изоамиловый спирт
Поливинлстеарат	Бензол	Ацетон
	Хлороформ	Метилэтилкетон
	Керосин	Минеральное масло
Поливинилхлорид	Циклогексан	Гликоль
Нитроцеллюлоза	Ацетон	Вода
Ацетаты целлюлозы	Ацетон	Вода
Ацетобутират целлюлозы	Метилэтилкетон	Изопропиловый эфир
Бензилцеллюлоза	Трихлорэтилен	n-Пропиловый спирт
Этилцеллюлозы	Ксилол	Гексан, гептан
	Этиловый спирт	Вода
	Бензол	Кукурузное или минеральное масло
Сополимер стирола с малеиновой кислотой	Этанол или метанол	Этилацетат, метилэтилкетон, бутилэтилкетон Изопропиловый эфир

10.3. Пленкообразование из расплавов

По одному из вариантов метода микрокапсулирования из расплавов, КВ диспергируют в горячем масле, содержащем диспергированный расплавленный воск (все три компонента системы не должны смешиваться). Частицы КВ обволакиваются расплавом, который затвердевает при охлаждении. По этому способу можно получить капсулы с оболочкой из любого термопластичного материала, плавящегося при достаточно низкой температуре, например, полиэтилена, полистирола.

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам при проведении этого процесса, являются:

- высокое поверхностное натяжение жидкого КВ;
- низкое поверхностное натяжение и хорошая смачивающая способность по отношению к КВ;
- высокая электрическая проводимость обоих материалов.

10.4. Пленкообразование в результате поликонденсации и полимеризации

Для проведения поликонденсации на границе раздела фаз один из мономеров растворяют в органическом растворителе, другой - в воде, содержащей незначительное количество катализатора. В одну из фаз вводят КВ. При этом органическая фаза не должна растворять образующийся полимер и смешиваться с водной фазой. Микрокапсулирование можно осуществить также в результате проведения на границе раздела двух фаз процессов так называемой ступенчатой полимеризации. При необходимости получения микрокапсул размером от долей мкм до нескольких мкм осуществляют полимеризацию на границе с газообразной фазой. Пользуясь методами получения аэрозолей, КВ диспергируют в среде инертного газа и совмещают со средой, содержащей пары мономера, способного к каталитической полимеризации. В качестве мономеров используют главным образом диолефины, триолефины и виниловые эфиры, отличающиеся большой упругостью паров и высокой реакционной способностью. Катализаторами полимеризации служат обычно газообразные соединения, например, NO_2 , BF_3 . Полимеризация должна завершаться в течение 1-2 мин, что определяется непродолжительностью пребывания взвешенных частиц в зоне реакции.

10.5. Методы микрокапсулирования

Для микрокапсулирования применяют методы коацервации, осаждение нерастворителем либо упаривание растворителя, физическую адсорбцию,

экструзию (при продавливании капсулируемого вещества через пленкообразующий материал происходит обволакивание частиц оболочкой), напыление в псевдооживленном слое, конденсацию паров, полимеризацию и поликонденсацию на поверхности частиц [44].

Один из вариантов метода микрокапсулирования пленкообразованием из растворов основан на явлении коацервации - возникновении в растворе высокомолекулярного соединения капель, обогащенных растворенным веществом (*коацервата*). Различают простую и сложную коацервацию.

Простая коацервация это результат взаимодействия растворенного высокомолекулярного вещества с низкомолекулярным веществом, например, желатины с сульфатом натрия.

Сложная коацервация наблюдается при взаимодействии двух полимеров, молекулы которых несут противоположные заряды, например, при смешении водных растворов желатины и гуммиарабика.

Для осуществления микрокапсулирования с помощью сложной коацервации кроме желатина и гуммиарабика применяют альбумин, казеин, агар-агар, альгинаты, крахмал, пектиновые вещества, карбоксиметилцеллюлозу, сополимеры акриловой кислоты, малеинового ангидрида, полиамиды и поликислоты. Из солей, вызывающих простую коацервацию, наибольшей эффективностью обладает Na_2SO_4 , наименьшей - LiCl .

10.6. Применение микрокапсулированных продуктов

Наиболее широкое применение микрокапсулирование находит в производстве клеев, бумаг, фотоматериалов, герметиков, лаков, других химических товаров и фармацевтических продуктов.

Заключение различных продуктов в микрокапсулы позволяет:

- длительно хранить реакционноспособные, неустойчивые и быстропортящиеся вещества;
- смешивать реагирующие друг с другом или несмешивающиеся соединения;
- снижать токсичность продуктов;
- осуществлять постепенное введение продукта в требуемый момент времени и за необходимый период;
- маскировать цвет, вкус, запах;
- придавать жидким веществам вид сыпучих продуктов и т. д.

Широкое применение находит самокопирующая бумага, позволяющая изготавливать копии без использования углеродистой копировальной бумаги. Этот эффект достигается нанесением на обратную сторону листа бумаги тонкого слоя микрокапсул, содержащих в хрупких оболочках бесцветный краситель, окрашивающийся при раздавливании капсул и контакте со слабокислым или щелочным агентом. Такой агент в виде тонкого порошка адсорбента наносится на лицевую сторону листа. С использованием

микрокапсул получены фото-бумага, чувствительная к УФ-лучам, и магнитофонная пленка. Осуществление микрокапсулирования щелочи позволило создать так называемые ленточные сухие батареи — компактные устройства для получения электрического тока. Микрокапсулирование используют с целью предотвращения разложения отбеливателей белья при стирке, для изготовления кремов для обуви, мазей от загара, косметических товаров и др.

Наиболее хорошо разработана технология микрокапсулирования неполярных органических растворителей, углеводородных топлив и масел. Микрокапсулированный бензин в виде брикетов может храниться в открытых местах, не требует тары для перевозки, свободно плавает на воде без растекания и допускает сбрасывание с парашютом в труднодоступные районы. Его горение протекает без взрыва и прекращается при использовании обычных средств пожаротушения. Кроме бензина, получают микрокапсулированные бутан, лигроин, керосин, дизельное топливо, смазочные материалы, алифатические, ароматические и алициклические углеводороды, которые превращают таким образом, в сыпучие нелетучие продукты.

10.7. Микрокапсулирование в медицине и биологии

Перспективными направлениями применения нанотехнологий в медицине и биологии являются:

- быстрая и эффективная расшифровка генетических кодов, что представляет интерес для диагностики и лечения;
- эффективное и более дешевое медицинское обслуживание с использованием дистанционного управления и устройств, работающих внутри живых организмов;
- новые методы введения и распределения лекарств в организме, что имело бы большое значение для повышения эффективности лечения (например, доставка препаратов к определенным местам в организме);
- разработка более стойких и не отторгаемых организмом искусственных тканей и органов;
- разработка сенсорных систем, которые могли бы сигнализировать о возникновении болезней внутри организма, что позволило бы врачам заниматься не столько лечением, сколько диагностикой и предупреждением заболеваний.

Получены данные о том, что применение наноустройств и наноструктурных поверхностей может на порядок повысить эффективность анализа в столь трудоемкой области биологии, как расшифровка генетического кода. Развитие методов определения индивидуальных генетических особенностей может привести к революции в диагностике и лечении болезней. Помимо оптимизации назначения лекарственных препаратов, нанотехнология позволит разработать новые методы доставки

лекарств к больным органам, а также значительно увеличить степень их лечебного воздействия.

Достижения нанотехнологий могут быть использованы в исследованиях по клеточной биологии и патологии. Развитие новых аналитических методик, пригодных для работы в нанометровом масштабе, значительно повысит эффективность исследований химических и механических свойств клеток (включая деление и движение), а также позволит измерять характеристики отдельных молекул. Эти новые методики станут существенным дополнением методик, связанных с исследованием функционирования живых организмов. Кроме того, регулируемое создание наноструктур должно привести к созданию новых биосовместимых материалов с повышенными характеристиками. Молекулярные составляющие биологических систем (белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы и их биологические аналоги) являются примерами материалов, чья структура и свойства определяются в наномасштабе. Многие природные наноструктуры и наносистемы образуются при помощи биологических методов самосборки. Искусственные неорганические и органические наноматериалы могут вводиться в клетки, использоваться для диагностики (например, с помощью создания визуализируемых квантовых «точек») и применяться в качестве их активных компонентов.

Мишени, на которые направлены наночастицы, это, к примеру, раковые клетки, клетки, зараженные вирусом, атеросклеротические бляшки и всяким образом поврежденные органы. Например, когда доксорубин доставляется к опухоли в липосомах, его лечебное действие на опухоль в несколько раз больше, чем, когда раствор просто вводится в организм.

Барьеры, которые встают на пути наночастиц, многообразны: стенки желудочно-кишечного тракта, стенки капилляров, гемато-энцефалический барьер – ГЭБ (между кровью и клетками мозга), мембрана клетки и мембраны клеточных органелл. И они их успешно преодолевают, например, через ГЭБ наночастицы проходят лучше, чем отдельные молекулы.

Выгрузка содержимого в нужном месте - очень важный этап. Если лекарство не освободится в мишени, оно не сработает. Если оно выйдет наружу по пути к цели, будет еще хуже: оно сработает не там, где надо, и в результате пострадают прочие ткани. Чтобы обеспечить правильное высвобождение субстанции, его надо контролировать, а для контроля служат либо факторы внешней среды: температура, pH, специфические ферменты, либо время. То есть, механизм "выгрузки" реагирует на определенную температуру или кислотность, которая характерна для нужного места в организме, или срабатывает через строго определенное время, требуемое для доставки.

Больше всего в наномедицине ученые продвинулись в области генной терапии. Вирусные векторы - это реальное воплощение нанороботов (хотя и с некоторыми существенными недостатками, например, их вирулентность и иммунные реакции на них). Эти недостатки стимулируют разработку

альтернативных - невирусных векторов, которые имитируют строение вирусной частицы. Хотя и у них есть трудности, требующие преодоления: обеспечить эффективную загрузку лекарственным веществом и сигнал для его высвобождения.

Если представить себе нанолекарство будущего, то оно будет способно активного нацеливаться на мишень, проходить через все мембраны, в том числе внутрь клетки (по принципу эндоцитоза), и достигать в ней молекул-мишеней.

Микрокапсулирование лекарственных средств позволяет стабилизировать неустойчивые препараты (витамины, антибиотики, вакцины, сыворотки, ферменты), маскировать вкус горьких и тошнотворных лекарств (касторовое масло, рыбий жир, экстракт алоэ, кофеин, хлорамфеникол, бензидрин), регулировать скорость высвобождения препаратов или обеспечивают их высвобождение в нужном участке желудочно-кишечного тракта, создавать новые типы продуктов диагностического назначения (капсулированные нестабильные реагенты для анализа крови и мочи). Большинство фармацевтических препаратов подвергают микрокапсулированию с целью удлинения времени терапевтического действия с одновременным снижением максимального уровня концентрации препарата в организме. Таким образом сокращают число приемов препарата и ликвидируют раздражающее действие на ткани, вызываемое прилипанием таблеток к стенкам желудка.

Таким образом, микрокапсулирование - это перспективный метод создания инновационных лекарственных форм с пролонгированным действием, позволяющий расширить номенклатуру лекарственных препаратов и изменить подходы к лечению отдельных социально значимых заболеваний - туберкулеза, онкозаболеваний, токсикомании, требующих длительной терапии достаточно токсичными веществами.

Заключение

Возможности нанотехнологий, которые будут доступны человечеству через 50—60 лет, таковы:

- программируемое позиционирование молекул с точностью 0,1 нм;
- работа наноустройства с частотой 1 ГГц;
- молекулярная сборка со скоростью 1 млн. операций в секунду на 1 наноустройство;
- производство 1 кг произвольно заданного материала коллективом наноустройств за 2—3 часа;
- промышленные системы, способные удваивать объемы производства каждые 10 000 секунд;
- создание компактных нанокomпьютеров производительностью 10 000 Тфлопс на 1 Вт потребляемой мощности.

Доли применения нанотехнологий в мире: биотехнологии—9%; устройства хранения данных — 15%; полупроводники—18%; новые материалы — 30%; оптика — 2%; электрохимия — 3%; полимеры — 8%; другое — 15%.

В ближайшие десятилетия нанотехнологи обещают выпустить на массовый рынок устройства хранения одного терабайта информации на носителе размером 1 см³ и процессоры производительностью одна тысяча терафлопс. Такие ресурсы будут востребованы в системах интеллектуальной обработки сигналов, распознавания речи, организации высококачественной беспроводной связи и в различных военных приложениях. Ожидается также, что терафлопсные машины смогут в реальном времени предсказывать погоду. В середине второго десятилетия появятся первые молекулярные компьютеры, а вот квантовые вычислительные системы пока по-прежнему останутся в фазе исследований.

Существенно изменится структура рынка лекарств. Системы целевого клеточного воздействия появятся в продаже через 5—7 лет, а множество лекарств, полученных нанотехнологическим способом, находятся сегодня либо на этапе проектирования, либо на самых ранних стадиях клинических испытаний. Суперкомпьютеры производительностью один петафлопс смоделируют работу белков, и процесс проектирования новых лекарств существенно ускорится. Будет отработана технология направленной эволюции белковых препаратов, которая позволит создавать лекарства точечного воздействия, не имеющие побочных эффектов.

Произойдут эволюционные изменения в мировой энергетике. Сверхпрочная теплостойкая сталь, содержащая углеродные трубки, будет активно использоваться в оборудовании тепловых электростанций, благодаря чему оно сможет работать при более высоких температурах. В результате повысится КПД электростанций и снизится уровень вредных выбросов.

Хорошие теплоизолирующие свойства новых материалов с нанодобавками позволят автопроизводителям наладить выпуск автомобилей, где электричество для питания всей бортовой электроники будет вырабатываться за счет утилизации вырабатываемого машиной тепла.

Главное, что привнесут нанотехнологии в полимеры — расширение спектра их потребительских качеств. У полимерных материалов появляются новые свойства, на их основе можно производить новые товары, удовлетворять новые потребности потребителей. На базе новых полимеров начнется массовый выпуск компактных и эффективных солнечных батарей. Нанотехнологии позволяют упорядочить расположение молекул композитов и получать сверхпрочные материалы, приближающиеся к теоретическому пределу прочности полимеров. Нанодобавки позволяют создавать полимерные материалы с заранее заданными свойствами. Наноткань, наноброня, самозатягивающийся полимер — примеры совместного применения наноматериалов и полимеров в изделиях двойного назначения.

Библиографический список

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц.- М.: Наука, 1982. – 359 с.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. А. В. Хачояна под ред. Р. А. Андриевского. - М.: Мир, 2002. - 291 с.
3. Введение в нанотехнологию. / Кобаяси Н.. - Пер. с японск. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. - 134 с.
4. Нолтинг Б. Новейшие методы исследования биосистем.-М.: Техносфера, 2005. – 256 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии.- М.: Техносфера, 2005. - 336 с.
6. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи: Пер. с англ. - М.: Издательский дом "Вильямс", 2004. - 240 с.
7. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех.- М.: 2005. - 444 с.
8. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.
9. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику.- М.: Машиностроение, 2007. - 496 с.
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
11. Сергеев Г.Б. Нанохимия.- М.: КДУ, 2009. - 336 с.
12. Наноструктуры. Физика, технология, применение: учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный.- Новосибирск : НГТУ, 2010. – 356 с.
13. Балабанов В.И. Нанотехнологии - Наука будущего.- М.: Эксмо, 2009. – 247 с.
14. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В., Физические и химические основы нанотехнологий.- М.: Физматлит, 2008. - 456 с.
15. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение, Гочжун Цао, Ин Ван / Перевод с англ.— А.И. Ефимова, С.И. Каргов, науч. ред. — В.Б. Зайцев.- М.: Научный мир, 2012. - 520 с.
16. Головин Ю.И. Основы нанотехнологий.- М.: Машиностроение, 2012. 656 с.
17. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии. Издательство "Лаборатория знаний", 2014. - 400 с.
18. Введение в нанотехнологию: учебник. / И.В. Марголин, В.А. Жабрев, Г.Н. Лукьянов, В.А. Тупик. – СПб.: "Лань", 2012. – 464 с.
19. Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J. and Lee, W.R. A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. V. 21, P. 11-25.
20. Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. and Galiotis, C. Carbon Nanotube-Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties // Progress in Polymer Science, 2010. V. 35. P. 357-401.

21. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. Высокотехнологичные приложения. - Краснодар, КубГУ, 2008. - 55 с.
22. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение.- М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
23. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры, М: Техносфера, 2003. -336 с.
24. B.R. Saunders. J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 368. N 1.
25. Sacarescu L., Kostromin S., Bronnikov S. Synthesis and properties of polydiphenylsilane/fullerene C60 nanocomposites. Mater. Chem. Phys. 2015. 149–150(1): 430-436.
26. S.V. Kostromin, V.V. Malov, A.R. Tameev, S.V. Bronnikov, L. Sacarescu. A heterojunction photovoltaic cell based on a mixture of silane copolymer with C70 fullerene derivative. Tech. Phys. 2016. Lett. 42(1). P. 23–26.
27. Биглова Ю.Н., Сигаева Н.Н., Талипов Р.Ф., Монахов Ю.Б. Химия фуллеренов. III. Фуллерены в реакциях полимеризации. Перспективы применения фуллеренов // Вестник Башкирского университета 2004. № 3. С. 80-91.
28. Stepanov A.L. Metal-Polymer nanocomposites / Ed. by L. Nikolais and G. Carotenuto. NY: John Wiley & Sons, 2004.
29. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Osin Yu.N., Bazarov V.V., Khaibullin I.B. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 392. P. 267–272.
30. Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2574–2581.
31. Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Khaibullin I.B. // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 106. P. 214–219.
32. Goffe W.L. // Photogr. Sci. Eng. 1971. V. 15. P. 304–308.
33. Kovacs G.J., Vincett P.S. // J. Colloid. Interface Sci. 1982. V. 90. P. 335–351.
34. Kovacs G.J., Vincett P.S. // Thin Solid Films. 1984. V. 111. P. 65–81.
35. Зиганшина Ф.Б. Автореферат канд. Диссертации
36. Сидоренко Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТГУ, 2006. – 1007 с.
37. Савинова М.Е., Коваленко Н.А. Переработка углеродсодержащих композиций на основе полиолефинов // Наука и образование, 2006. № 1(41). – С. 82-84.
38. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
39. Кербер М.Л. Композиционные материалы // Соросовский образовательный журнал. 1999. №5. – С. 33-41.
40. А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. – М.: Наука, 2015. – 489 с.

41. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. / науч. ред. С. М. Алдошин. – М.: Физматлит, 2009. – 400 с.
42. T. Ogoshi, Y. Chujo, Organic–inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method // Composite Interfaces , 2005. N 11. P. 539-566.
43. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты, Природа. 2000. № 7. С. 22-30.
44. Степанова Э.Ф., Ким М.Е., Мурзагулова К.Б., Евсеева С.Б. Микрокапсулы: перспективы использования в современной фармацевтической практике // Современные проблемы науки и образования. –2014. №5. С.767-774.

Учебное издание

Вадим Аполлонович Липин

**Нанотехнологии в химической технологии
производства полимеров**

Учебное пособие

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2020 г., поз. 34

Подп. к печати 30.04 .20. Формат 60х84/16. Бумага тип. №1.
Печать офсетная. Объем 4,5 печ. л.; 4,5 уч.-изд. л. Электронное издание.
Изд. № 34. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4.