

На правах рукописи



ПОЛЯНСКАЯ ВАЛЕРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

02.00.01 – неорганическая химия, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2015

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на химическом факультете (кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория структуры полимеров).

Научные руководители:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор

Волынский Александр Львович

член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор

Дементьев Андрей Игоревич

Официальные оппоненты:

Чвалун Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», начальник отделения материаловедения и кристаллографии

Первов Владислав Серафимович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории координационной химии щелочных и редких металлов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «17» июня 2015 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 3, химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан « » апреля 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Долгова Алла Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Введение в полимерную матрицу неорганической добавки, уровень дисперсности которой лежит в нанометровом диапазоне позволяет создавать материалы с новым комплексом свойств. В качестве наполнителей особое внимание привлекают к себе диоксид титана (TiO_2) и оксид цинка (ZnO), которые находят широкое применение благодаря своим фотокаталитическим свойствам. Общая проблема создания полимерного композита связана с термодинамической несовместимостью компонентов, что приводит к агрегированию неорганических частиц, их неравномерному распределению в объеме полимерной матрицы и в результате ухудшает заявленные свойства полученного материала. Для решения данной проблемы в процессе синтеза полимерных нанокомпозитов вводят различные стабилизаторы, а также проводят химическую модификацию полимера, либо поверхности неорганических частиц. Оригинальное решение вопроса о термодинамической несовместимости компонентов, входящих в композит, заключается в использовании полимерных матриц с нанопористой структурой. Одним из методов, приводящих к формированию нанопористой структуры в полимерах, является крейзинг. Крейзинг полимеров в адсорбционно-активных жидких средах представляет собой один из фундаментальных видов неупругой пластической деформации твердых полимеров, который сопровождается образованием и развитием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры. Наличие такой структуры предполагает возможность введения в ее объем наполнителей как органической, так и неорганической природы и позволяет получать наноструктурированные функциональные полимерные материалы. В связи с вышеизложенным **настоящая работа является актуальной**, поскольку связана с разработкой методов получения и изучением структуры композитов на основе наноструктурированных полимерных матриц, сформированных методом крейзинга, и неорганического компонента (ZnO или TiO_2) без использования стабилизаторов.

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие

основные задачи:

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

Научная новизна. Впервые с использованием явления крейзинга получены полимерные нанокомпозиты на основе матриц полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭВП) с содержанием диоксида титана от 1 до 65 мас. % в отсутствие стабилизаторов; нанокомпозиты характеризуются открыто-пористой структурой и проявляют сорбционную активность по отношению к красителям в средах различной полярности.

Путем выжигания полимерной матрицы из нанокомпозита, сформированного методом крейзинга, получен мезопористый диоксид титана в кристаллической модификации анатаз, который проявляет фотокаталитическую активность, сравнимую с промышленным фотокатализатором Degussa P25.

Впервые с использованием явления крейзинга получены нанокомпозиты на основе матрицы ПЭВП с оксидом цинка (размер кристаллитов от 7 до 35 нм), которые были использованы в качестве гибких подложек для синтеза наностержней ZnO .

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием явления крейзинга полимеров получены композиты с нанометровым уровнем дисперсности входящих компонентов – полимерной матрицы и термодинамически несовместимых с ней неорганических веществ (TiO_2 и ZnO) без использования стабилизирующих добавок. Результаты работы могут представлять практический интерес в области создания полимерных

нанокomпозитов с полупроводниковым компонентом (TiO_2 , ZnO) для целевого использования их фотокаталитических свойств (преобразование солнечной энергии, утилизация пластмасс, бактерицидные свойства и т.п.). Полимерные композиты с ZnO могут быть использованы в качестве гибких подложек для синтеза наностержней ZnO , обладающих высокой удельной поверхностью, что делает их перспективным материалом для создания новых электронных и оптических устройств, таких как газовые сенсоры, фотодетекторы и светодиоды.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль на всех этапах исследования – от постановки задачи, планирования и проведения экспериментов до обсуждения и литературного оформления полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты по исследованию структурно-морфологических характеристик и свойств полимерных композитов с TiO_2 в широком диапазоне составов, сформированных на основе полимерных матриц (полипропилена и полиэтилена высокой плотности), деформированных по механизму крейзинга;
- получение фотокаталитически активного мезопористого TiO_2 термообработкой полимерных нанокomпозитов, сформированных методом крейзинга;
- результаты изучения структуры нанокomпозита с оксидом цинка на основе полиэтилена высокой плотности, используемого в качестве подложки для синтеза наностержней ZnO .

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

Публикации. Материалы диссертации изложены в 10 печатных работах, из них 4 статьи, опубликованные в российских рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, 1 статья в сборнике научных трудов и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов,

заклучения, выводов и списка литературы из 139 наименований. Диссертация изложена на 154 страницах, включая 60 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи.

Глава 1 является **литературным обзором**, в котором подробно рассмотрен материал, связанный с получением полимерных нанокомпозитов с TiO_2 . Рассмотрены закономерности пластической деформации полимеров в жидких средах по механизму крейзинга с образованием нанопористой структуры. Проведен анализ данных по получению, структуре и свойствам полимерных нанокомпозитов на основе крейзованных полимерных матриц. Анализ литературных данных позволил сформулировать цель работы и определить экспериментальные подходы для решения поставленных задач.

В главе 2 описана **экспериментальная часть** работы – приведена характеристика объектов (полимеры, соединения, используемые для синтеза нанокомпозитов) и методов исследования.

В качестве полимерных матриц были использованы промышленные экструдированные пленки аморфно-кристаллических полимеров – ПЭВП толщиной 75 мкм, $M_w=2 \times 10^5$, степень кристалличности 60 %; изотактического ПП толщиной 130 мкм, $M_w=3 \times 10^5$, степень кристалличности 54% (НПП); отожженного ПП (ОПП), степень кристалличности 65%, полученного отжигом исходной пленки при 140°C в течение 2 час

Для синтеза TiO_2 в порах полимерной матрицы в качестве прекурсора использовали тетраизопропоксид титана (ИПТi) – $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, жидкость плотностью $0,96 \text{ г/см}^3$, $M=284,2$ (фирма «Aldrich»). Синтез ZnO в порах полимерной матрицы проводили с использованием спиртовых и водных растворов ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и гидроксида натрия (NaOH). Для исследования сорбционных свойств полимерных матриц и нанокомпозитов использовали красители – эозин Y (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, марка «чда»), судан IV (2-метилбензол(1-азо-1')-3'-метилбензол(4'-азо-1'')-2''-нафтол, марка «чда»).

Деформирование ПП осуществляли в адсорбционно-активной среде (ААС), в качестве которой использовали изопропиловый спирт (ИПС), ИПТi и

смесь ИРТi/ИПС; ПЭВП деформировали в гептане с последующим замещением на ИПС. Степень вытяжки полимеров (ϵ) составляла от 50 до 200%.

Структурные исследования композитов проводили, используя следующие методы: термогравиметрический (ТГА) и весовой анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), световая (оптическая) микроскопия, ИК- и УФ-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота.

В главах 3-5 приведены и обсуждаются основные результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 3. Получение, структура и свойства органо-неорганических нанокompозитов с аморфным TiO₂

3.1. Методы синтеза органо-неорганических нанокompозитов, содержащих аморфный TiO₂

Известно, что деформация аморфно-кристаллических полимеров в ААС может проходить по механизму классического или делокализованного крейзинга и сопровождается развитием фибриллярно-пористой структуры нанометрового уровня. В случае классического крейзинга деформация происходит в отдельных локальных зонах, при этом морфология полимера представляет собой чередование нанопористых участков (крейзов) и областей блочного неориентированного полимера, ширина которых лежит в пределах от нескольких десятых до десятков микрон. Структура крейза выглядит как набор ориентированных вдоль оси вытяжки фибрилл, разделенных пустотами (порами). Для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, развитие крейзов осуществляется в пространстве между кристаллитами. В результате морфология полимерного материала представляет собой достаточно однородную нанопористую структуру, образованную фибриллами, соединяющими стенки кристаллических ламелей. Размер пор и фибрилл в полимерах, деформированных по механизмам классического или делокализованного крейзинга, составляет в среднем 10 нм.

В настоящей работе синтез полимерных композитов с нанофазой TiO₂ основан на реакции гидролитической поликонденсации ИРТi, введенного в нанопористую полимерную матрицу. Следует отметить, что ИРТi является ААС по отношению к ПЭВП и ПП, и деформация полимеров в нем сопровождается

развитием нанопористой структуры. При синтезе TiO_2 в нанопорах полимерных матриц использовали метод последовательных обработок и метод противоточной диффузии. В случае метода *последовательных обработок* введение ИПТі проводили двумя способами: прямой вытяжкой полимера в ИПТі (или в растворе ИПТі/ИПС), либо пропиткой ИПТі пористой полимерной матрицы, предварительно сформированной по механизму крейзинга. После вытяжки образцы закрепляли в круговые рамки (для предотвращения усадки) и переносили в воду (рН 3-4) для проведения реакции гидролиза. Время гидролиза составляло от 1 до 24 ч.

Для синтеза неорганического компонента *методом противоточной диффузии* использовали диализные ячейки, разделенные пористой полимерной мембраной, одну из которых заполняли прекурсором, другую – смесью ИПС/ H_2O в соотношении 98,8/1,2 (об.%). Концентрации исходных реагентов были подобраны таким образом, чтобы встречная диффузия проходила в объеме полимерной матрицы и сопровождалась реакцией гидролиза ИПТі с образованием TiO_2 . Время реакции составляло от 1 до 24 ч.

После проведения реакции образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в круговых рамках до постоянного веса. Содержание введенного неорганического компонента контролировали весовым методом.

3.2. Структурно-морфологические исследования композитов с TiO_2

3.2.1. Фазовое состояние TiO_2 , сформированного в порах полимера, деформированного по механизму крейзинга

Согласно данным РФА TiO_2 в матрице крейзованного полимера находится в аморфном состоянии (рис. 1а, кривая 2), и на дифрактограмме наблюдаются рефлексы характерные только для ОПП. Термообработка композитов ОПП- TiO_2 на воздухе приводит к кристаллизации TiO_2 лишь при полном выжигании органического компонента из композита при 550°C (рис. 1а, кривая 4), на что указывают рефлексы с максимумами ($2\theta^\circ$) 25,3; 37,9; 48,4; 53,9 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,154$ нм). Широкий рефлекс с максимумом 20° на дифрактограммах образцов, обработанных при 400 и 550°C , относится к стеклянной подложке.

Аналогичный эксперимент проводили с порошком TiO_2 , полученным в неограниченном объеме. Кристаллизация TiO_2 в свободном состоянии начинается уже при 100°C , и с увеличением температуры наблюдается рост степени кристалличности, а также среднего размера кристаллитов (рис. 1, б).

Следовательно, при термообработке композита на воздухе нанопористая полимерная матрица препятствует образованию кристаллической фазы TiO_2 .

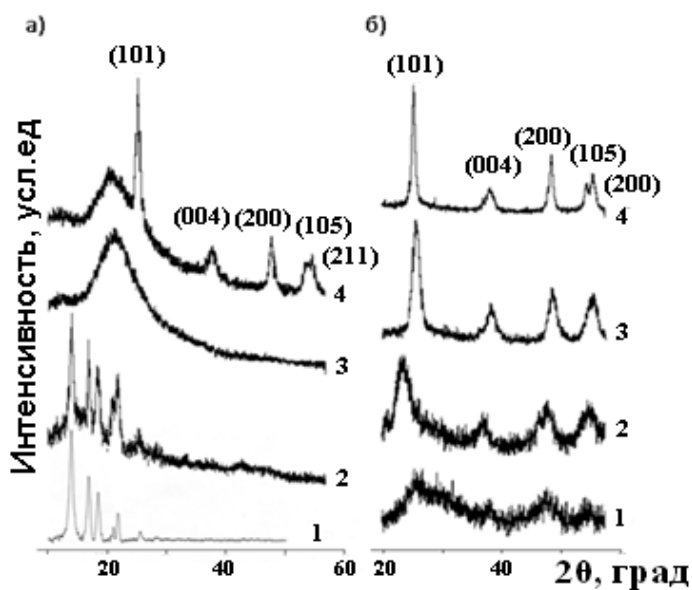


Рисунок 1. а) дифрактограммы рентгеновского рассеяния крейзованного ОПП (1) и композитов ОПП- TiO_2 : исходного (2), термообработанного при 400 (3) и 550°C (4). Степень вытяжки полимера 200%.; б) дифрактограммы порошка TiO_2 , полученного в свободном состоянии: исходного (1), термообработанного при 100 (2), 400 (3) и 550°C (4).

Дополнительная информация о структуре полимер-неорганического композита была получена при исследовании термостимулированной усадки композита ОПП- TiO_2 при нагревании до 180°C. Было показано, что в ходе температурной обработки пористая матрица ОПП ($\epsilon=200\%$) без наполнителя практически полностью теряет свою форму. При содержании неорганического компонента в композите 22 мас. % происходит заметная усадка (на 28 %) в направлении предварительной ориентации полимерной матрицы. В то же время нагревание композита с содержанием аморфного TiO_2 40 мас. % не приводит к изменению геометрических параметров образца вплоть до температур, превышающих температуру плавления ОПП. Данный факт свидетельствует о формировании в композите «каркаса» из аморфного TiO_2 , препятствующего усадке образца при нагревании.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают различие в морфологии нанокомпозитов с разным содержанием аморфного TiO_2 . В композите с большим содержанием наполнителя (40 мас. %) (рис. 2, а) наблюдается практически непрерывное распределение неорганического наполнителя, тогда как в композите с содержанием TiO_2 18 мас. % можно видеть изолированные агрегаты частиц аморфного диоксида титана (рис. 2, б).

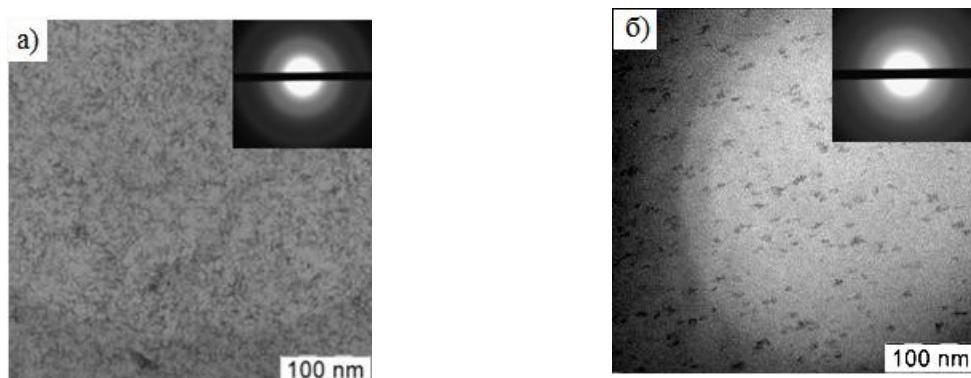
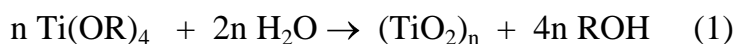


Рисунок 2. ПЭМ-микрофотографии ультратонких срезов композитов ОПП- TiO_2 с содержанием TiO_2 40 (а) и 18 мас. % (б). Степень вытяжки полимера 200%. На вставке – микродифракционная картина ультратонкого среза образца ОПП- TiO_2 .

Таким образом, сформированный в крейзованной полимерной матрице аморфный TiO_2 при его содержании 40 мас. % образует непрерывную сетку, достаточно плотно заполняющую межфибрилярное пространство в полимере и обладающую достаточной жесткостью для противодействия внутренним напряжениям, возникающим в деформированной полимерной матрице при термостимулированной усадке.

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

Из литературных данных известно, что реакция гидролитической поликонденсации тетраизопропоксида титана приводит к образованию в качестве промежуточного продукта титановых оксополимеров – неорганических макромолекул переменного состава, которые включают оксоалкоксо-производные – $[\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O}]_n$ и оксогидроксо-производные титана – $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}]_n$. Конденсация (с отщеплением молекул воды и спирта) мономерных звеньев $[\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O}]_n$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}]_n$, входящих в состав оксополимеров, приводит к локальному уплотнению аморфной структуры и образованию микрообластей состава “ TiO_2 ”. Суммарная реакция образования конечного продукта состава “ TiO_2 ” может быть записана следующим образом:



Следовательно, состав аморфного TiO_2 при реакции гидролитической поликонденсации алкоксипроизводных титана, в зависимости от степени завершенности процесса, может включать в себя продукты переменного состава.

Согласно данным ТГА и ИК-спектроскопии в состав гидратированного TiO_2 , образующегося в нанопорах полимерной матрицы, входит компонент со

стехиометрией “TiO₂” (58 мас. %), соответствующий кристаллическому TiO₂, полученному при выжигании полимерной матрицы из композита; значительное количество (25 мас. %) гидроксильных групп, связанных с атомами титана и прочно связанная молекулярно адсорбированная вода (17 мас. %). Рассчитанная молекулярная масса аморфного TiO₂ составила 146 г/моль. Сравнение этой величины со значениями молекулярных масс мономерных звеньев [Ti(OR)₂O]_n, [Ti(OH)₂O]_n и (TiO₂)_n, входящих в состав аморфного TiO₂ и составляющих 182, 98 и 80 г/моль соответственно, свидетельствует о том, что доля полимерных оксоалкоксо-производных титана (TiO(OC₃H₇)₂)_n в структуре аморфного TiO₂ достаточно высока.

Эти данные были сопоставлены с результатами исследования состава аморфного TiO₂, полученного в свободном состоянии при аналогичных условиях синтеза. Методом ТГА было показано, что гидратированный TiO₂ в свободном состоянии включает в себя компонент, стехиометрия которого отвечает формуле “TiO₂” – 77 мас. %, небольшое количество –ОН групп – 5 мас. % и молекулярно адсорбированную воду – 18 мас. %. Эти результаты позволяют заключить, что степень превращения ИПТi в результате реакции гидролитической конденсации в нанопорах крейзованного полимера меньше соответствующей величины в свободном состоянии.

3.2.3. Получение полимерных композитов с различным содержанием TiO₂

В данном разделе показано, что, используя полимерные матрицы, деформированные по механизму крейзинга, можно в широких пределах целенаправленно регулировать состав композитов.

Для формирования нанокompозитов разного состава *методом последовательных обработок* были предложены следующие подходы: варьирование пористости (соответственно сорбционной емкости) полимерной матрицы путем изменения степени вытяжки полимера в ААС; варьирование концентрации прекурсора (ИПТi) в составе ААС; многоцикловая обработка пористой полимерной матрицы путем проведения многократных циклов сорбции прекурсора с последующим его гидролитическим разложением *in situ* в нанопористой структуре полимера.

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

Содержание TiO₂, образующегося в полимерной матрице, определяется количеством ИПТi, вошедшего в нанопоры полимера, деформированного по

механизму крейзинга, то есть пористостью образца. Известно, что пористость полимерной матрицы при крейзинге зависит от многих факторов, одним из которых является степень вытяжки полимера в жидкой среде (рис. 3, кривые 1, 2). Варьируя степень вытяжки, можно получать полимерные композиты с определенным содержанием вводимого компонента. Как видно из данных, представленных на рис. 3 (кривые 3, 4), содержание TiO_2 в композитах возрастает с увеличением степени вытяжки в соответствии с увеличением пористости крейзованного полимера.

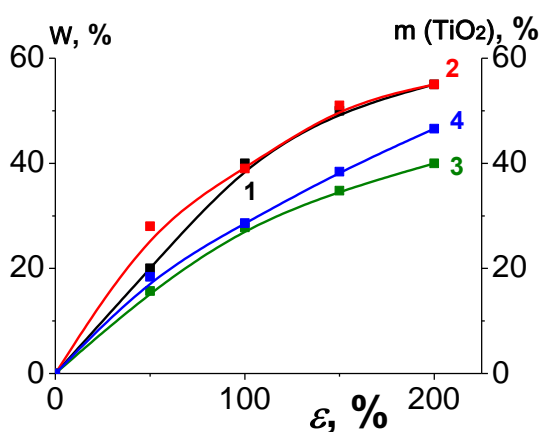


Рисунок 3. Зависимость объемной пористости (W) ОПП (1), НПП (2), содержания (m) TiO_2 в композитах ОПП (3) и НПП (4) от степени вытяжки полимера (ϵ).

Варьирование концентрации прекурсора в составе ААС

На примере ОПП была показана возможность получения композитов разного состава путем вытяжки полимера в растворах ИРТi/ИПС разной концентрации. Содержание TiO_2 в ОПП возрастало с увеличением концентрации прекурсора в ААС, достигая максимального значения (40 мас. %) при вытяжке в 100% ИРТi.

Метод многоциклового обработки

Для введения дополнительного количества TiO_2 в нанопористую структуру полимерной матрицы использовали метод многоциклового обработки (повторная «пропитка» композита в жидком ИРТi с последующим его гидролизом в воде). С помощью данного метода были получены композиты на основе ПЭВП и НПП с содержанием неорганического компонента 60 и 65 мас.% соответственно.

Метод противоточной диффузии

В композитах, сформированных методом противоточной диффузии, содержание наполнителя варьировали, изменяя продолжительность проведения

реакции. Количество TiO_2 в полимерной матрице возрастало с увеличением времени проведения противоточной диффузии, достигая 50 мас. %.

Итак, используя предложенные подходы возможно получение композитов в широком диапазоне составов с максимальным содержанием TiO_2 до 65 мас. %.

3.2.4. Распределение TiO_2 в полимерном композите

Для ответа на вопрос о равномерности распределения TiO_2 в композитах хрупкие сколы образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного приставкой EDX (энерго-дисперсионный рентгеновский анализ).

В композитах, полученных методом последовательных обработок, на основе НПП, деформированного по механизму классического крейзинга, наблюдается формирование слоевой структуры, в которой чередуются области, содержащие TiO_2 по всей толщине матрицы и участки недеформированного блочного полимера, в которых неорганический наполнитель отсутствует (рис. 4,а).

Композиты на основе матриц ОПП и ПЭВП, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, характеризуются непрерывным распределением TiO_2 по объему образца (рис. 4, б-г), однако в образцах, полученных методом последовательных обработок (рис. 4, б-в), наблюдается градиент в распределении неорганического компонента, особенно ярко выраженный в композите на основе ОПП (концентрация титана в центре в 3,5 раза меньше его концентрации на периферии) (рис. 4, б).

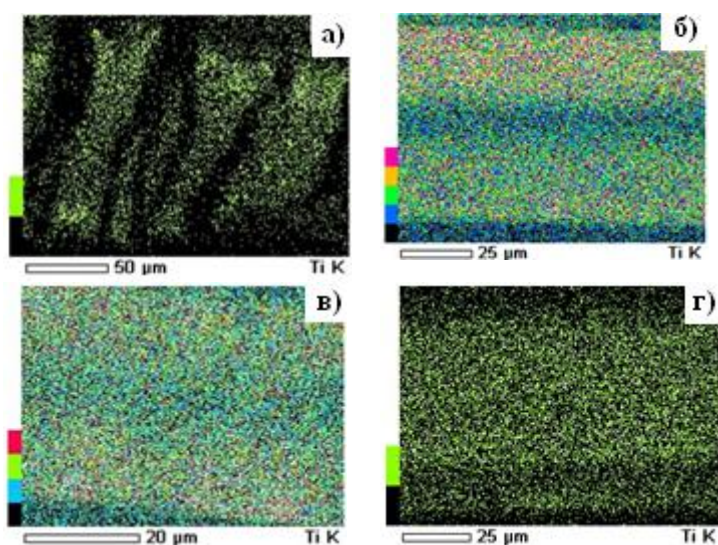


Рисунок 4. а) Карта распределения титана по сечению образца в композитах, полученных методом последовательных обработок: а) НПП- TiO_2 (30 мас. % TiO_2); б) ОПП- TiO_2 (40 мас. % TiO_2); в) ПЭВП- TiO_2 (40 мас. % TiO_2); методом противоточной диффузии: г) ОПП- TiO_2 (50 мас. % TiO_2). Степень вытяжки ОПП и ПЭВП – 200%, НПП – 150%.

Это связано с миграцией прекурсора из центральной части пленочного образца к его периферии в процессе гидролиза ИПТi. В то же время в композите на основе ОПП, полученном методом противоточной диффузии (рис. 4, г), наблюдается достаточно равномерное распределение TiO_2 по толщине пленки с некоторым уменьшением его содержания в приповерхностном слое.

Таким образом, морфология композитов определяется структурой полимерной матрицы, сформированной при деформировании по механизму классического или делокализованного крейзинга, природой полимерной матрицы (ОПП или ПЭВП), а также способом введения реагентов в полимер (метод последовательных обработок или противоточной диффузии).

3.2.5. Сорбционные свойства композитов полимер - TiO_2

В отличие от ненаполненных пористых матриц (ОПП и ПЭВП) обработка композитов, содержащих TiO_2 , водными и углеводородными (гептан) растворами красителей приводит к окрашиванию образцов.

Результаты исследований свидетельствуют, во-первых, о формировании открыто-пористой структуры в исследуемых системах с TiO_2 , а, во-вторых, о дифильной природе аморфного TiO_2 , которая является следствием наличия в его составе гидрофильных –ОН-групп, а также координационно-ненасыщенных атомов титана.

Пористую структуру нанокompозитов и полимерных матриц, исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. В таблице 1 приведены характеристики пористой структуры (удельная поверхность $S_{уд}$, объем пор $V_{п}$, средний диаметр пор $D_{п}$) исследованных образцов, полученные в результате обработки соответствующих изотерм адсорбции-десорбции азота при 77К.

Таблица 1. Параметры пористой структуры матриц ПП, ПЭВП и композитов на их основе с аморфным TiO_2 согласно данным низкотемпературной адсорбции азота. Степень вытяжки ОПП, ПЭВП – 200%, НПП – 150%.

Система \ Параметр	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{п}$, см ³ /г	$D_{п}$, нм
ПЭВП (термофиксированный)	20,4	0,16	30
ПЭВП- TiO_2 (36 мас.%)	8,3	0,03	15 / 3
ОПП (термофиксированный)	12,9	0,04	6-20
ОПП- TiO_2 (40 мас.%)	5,5	0,005	25 / 12
НПП- TiO_2 (46 мас.%)	6,2	0,04	30

Как видно из табл. 1, удельная поверхность в композитах с TiO_2 уменьшается примерно в 2 раза, $V_{\text{П}}$ в 5-10 раз по сравнению с соответствующими величинами для ненаполненных крейзованных матриц. Этот факт обусловлен заполнением пористой структуры полимерного материала неорганическим компонентом. Существенное различие в значениях $V_{\text{П}}$ для композитов на основе ОПП, с одной стороны, и НПП и ПЭВП с другой, может быть связано с более плотной упаковкой аморфного TiO_2 в матрице ОПП. Средний размер пор в композите ОПП- TiO_2 составляет 25 и 12 нм (бидисперсное распределение), что отражает неоднородность структуры композита: как следует из рис. 4 (б), в композите ОПП- TiO_2 существует центральная часть, обедненная TiO_2 и приповерхностные области с большим содержанием TiO_2 , которым соответствуют поры меньшего диаметра.

Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции азота подтверждают наличие открыто-пористой структуры в композитах с диоксидом титана, сформированных по механизму классического и делокализованного крейзинга.

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

4.1. Кристаллизация TiO_2 в порах полимерной матрицы

Полимерные гибридные композиты с нанодисперсным TiO_2 (в кристаллической модификации анатаз) находят практическое применение в ряде областей, одним из которых является фотокатализ. В данной работе для получения полимерных нанокомпозитов с кристаллическим TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{кр}$) проводили термообработку полимерных материалов с аморфным TiO_2 в воде при 100°C .

Данные РФА (рис. 5, а) указывают на наличие в полимерном композите кристаллитов TiO_2 (анатаз) со средним размером 4,5 и 5 нм в кристаллографических направлениях (101) и (004) соответственно.

По данным ПЭМ (рис. 5, б) в композите присутствуют частицы TiO_2 со средним размером 3,5-5,5 нм (рис. 5, в), что хорошо согласуется с результатами РФА и позволяет рассматривать частицы TiO_2 как монокристаллические.

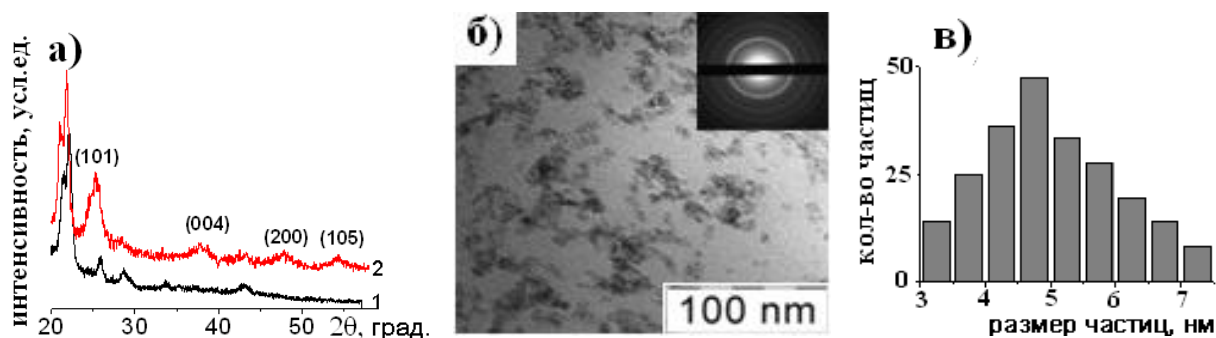


Рисунок 5. а) Дифрактограммы композита ОПП - TiO₂ до (1) и после (2) термообработки в воде при 100°C; б) микрофотография тонкого среза и электронная дифракция (вставка) композита ОПП-TiO₂кр (40 мас. %); в) распределение частиц по размерам в композите ОПП-TiO₂кр. Степень деформации полимера 200%.

Изменение параметров пористой структуры ОПП и НПП при варьировании степени деформирования их в ААС (от 80 до 200%) не оказывает влияния на величину среднего размера кристаллитов.

4.2. Характеристика пористой структуры композитов с кристаллическим TiO₂

Сравнительный анализ структуры композитов с аморфным и кристаллическим TiO₂ был проведен методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры пористой структуры композитов на основе ОПП и ПЭВП с аморфным (TiO₂ам) и кристаллическим TiO₂ (TiO₂кр) по результатам низкотемпературной адсорбции азота.

Система \ Параметр	S _{уд} , м ² /г	V _п , см ³ /г	D _п , нм
ПЭВП-TiO ₂ ам	8,3	0,03	15 / 3
ПЭВП-TiO ₂ кр	23,3	0,12	20 / 3
ОПП-TiO ₂ ам	5,5	0,005	25 / 12
ОПП-TiO ₂ кр	5,4	0,01	11 / 3

Анализ результатов по низкотемпературной адсорбции азота показал, что композиты на основе ПЭВП характеризуются большей пористостью по сравнению с аналогичными системами на основе ОПП. В результате кристаллизации TiO₂ в матрицах ОПП и ПЭВП наблюдается увеличение объема пор, доступных для молекул азота. Очевидно, что возрастание плотности TiO₂, связанное с кристаллизацией, приводит к уменьшению объема, занимаемого неорганической фазой и увеличению, соответственно, доли свободного объема в порах. Кроме того, для всех исследованных образцов изменяется распределение

пор по размерам (при этом бидисперсность сохраняется), а в композите на основе ПЭВП наблюдается возрастание $S_{уд}$ (с 8,3 до 23,3 м²/г).

Глава 5. Структура и свойства TiO₂, полученного выжиганием полимерной матрицы из композита

Как было показано выше, при нагревании полимерного композита с аморфным TiO₂ органический компонент полностью выгорает при 550°C. Оставшееся белое вещество представляет собой кристаллический TiO₂ (в модификации анатаз) со средним размером кристаллитов 10 нм (рис.6).

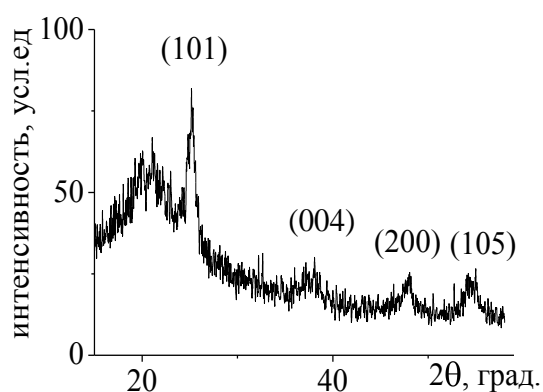


Рисунок 6. Дифрактограмма рентгеновского рассеяния порошка TiO₂, полученного выжиганием органического компонента из композита ОПП-TiO₂ с содержанием наполнителя 40 мас. %. Степень деформации полимера 200%. Широкие рефлексы на дифрактограмме в области $2\theta=15-30^\circ$ относятся к стеклянной подложке.

Согласно исследованиям методом ПЭМ средний размер частиц составляет величину около 10 нм, что соответствует данным рентгеновского рассеяния.

По результатам низкотемпературной адсорбции азота полученный TiO₂ характеризуется достаточно высокими значениями удельной поверхности, объема пор ($S_{уд} - 140$ м²/г, $V_{пор} - 0,43-0,92$ см³/г), а так же размером пор 18-24 нм и его можно отнести к мезопористым структурам. Стоит отметить, что термообработка (до 550°C) аморфного TiO₂, полученного гидролизом прекурсора в свободном состоянии, приводит к формированию кристаллического TiO₂ со значениями удельной поверхности 5,5 м²/г и объема пор 0,02 см³/г, что в десятки раз меньше соответствующих величин для TiO₂, полученного при выжигании органического компонента из композита. Следовательно, наноструктурированную полимерную матрицу, сформированную методом крейзинга, можно использовать в качестве темплата – структуры, играющей организующую роль при синтезе мезопористого кристаллического TiO₂, обладающего высокими значениями пористости и удельной поверхности.

Оценка фотокаталитической активности мезопористого TiO_2 была проведена на примере реакции разложения красителя кристаллического фиолетового под действием УФ-излучения ($\lambda=312$ нм). Результаты исследований показали, что скорость разложения органического красителя составляет величину $\sim 0,3$ %/мин и сравнима с величиной скорости реакции ($\sim 0,4$ %/мин) на промышленном фотокатализаторе P25 фирмы Degussa.

Таким образом, высокий уровень взаимной дисперсности полимерной матрицы и TiO_2 в композитах, сформированных методом крейзинга, позволяет получать после удаления полимера высокодисперсный фотокаталитически активный мезопористый TiO_2 (анатаз).

Глава 6. Влияние TiO_2 на термостабильность ПП и ПЭВП, деформированных по механизму крейзинга

В настоящей работе было исследовано влияние аморфного TiO_2 на процесс термоокислительной деструкции ОПП и ПЭВП в композитах, полученных с помощью делокализованного крейзинга. Анализ дифференциальных кривых ТГА (рис. 7) указывает на то, что введение аморфного TiO_2 увеличивает термостабильность полимерных матриц (ОПП и ПЭВП) в композитах. В случае ОПП максимальное увеличение температуры начала разложения полимера (T_0) составляет 40°C по сравнению с пористой полимерной матрицей и зависит от содержания наполнителя. Температура максимальной скорости потери массы (T_{max}) возрастает на 50 и 60°C по сравнению с крейзованным ОПП.

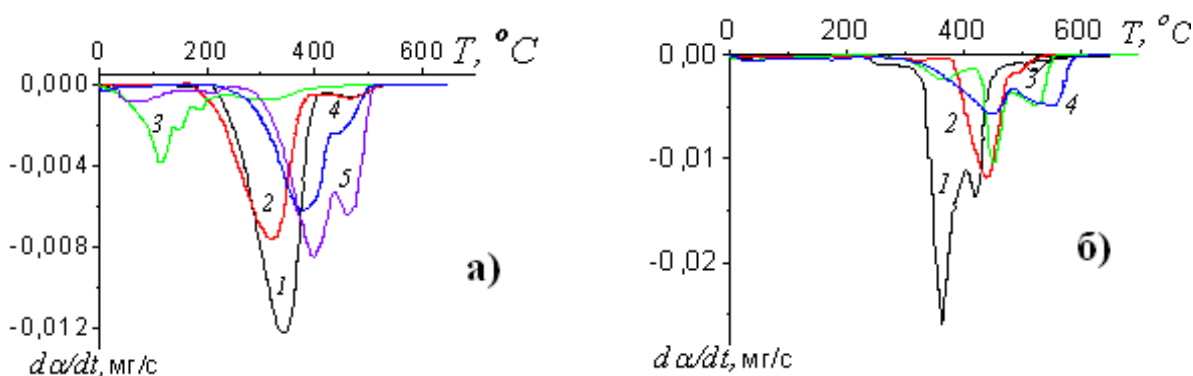


Рисунок 7. Дифференциальные кривые ТГА: а) 1 – исходный ОПП; 2 – ОПП, деформированный в изопропанол на 200%; 3 – аморфный TiO_2 ; 4, 5 – композиты ПП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 12 и 40 мас. % (4); б) 1 – исходный ПЭВП; 2 – ПЭВП, деформированная в гептане на 200%; 3, 4 – композиты ПЭВП- TiO_2 с содержанием аморфного TiO_2 12 (3) и 30 мас. % (4). Скорость нагрева 10 град/мин.

Введение TiO_2 в матрицу ПЭВП приводит к возрастанию T_0 полимера в композите приблизительно на 30°C по сравнению с ненаполненным крейзованным образцом. Температура максимальной скорости потери массы (T_{max}) в композитах с TiO_2 выше, чем в исходной пленке ПЭВП. Однако, значения температур T_0 и T_{max} практически не меняются в зависимости от содержания TiO_2 в композите. Можно предположить, что одним из факторов, приводящих к возрастанию термостабильности композитов по сравнению с ненаполненными полимерными матрицами, является сложный состав аморфного TiO_2 , приводящий к выделению воды на начальном этапе термического разложения композита.

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

В настоящей работе на основе ПЭВП, деформированного по механизму крейзинга, были получены нанокompозиты ПЭВП-ZnO разного состава и различной степени дисперсности неорганической фазы, которые затем были использованы в качестве подложек при формировании наностержней ZnO.

7.1. Методы синтеза гибридных нанокompозитов, содержащих ZnO

Синтез наночастиц ZnO в ПЭВП (пористость 40%) проводили двумя методами: противоточной диффузии и последовательных обработок.

При использовании метода противоточной диффузии предварительно сформированную пористую полимерную пленку помещали в качестве разделительной мембраны между двумя ячейками с реагентами (ацетатом цинка и гидроксидом натрия), растворенными либо в абсолютном этаноле, либо в воде. Концентрация раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в воде составляла 0,1М, в спирте – 0,05М, раствора гидроксида натрия – 0,03М и 0,015М соответственно. Время синтеза варьировали от 0,5 до 24 час. При синтезе из спиртового раствора непосредственным продуктом реакции в полимерной матрице является ZnO. При проведении синтеза в водной среде сначала образуется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который после проведения термической обработки в воде при 100°C (1ч) переходит в ZnO. Содержание ZnO в композитах, полученных из водного раствора, зависит от длительности проведения реакции (при фиксированном соотношении концентраций исходных реагентов). Максимальное содержание ZnO в полимерных композитах достигало 35 мас. %.

При использовании *метода последовательных обработок* предварительно приготовленную пористую матрицу ПЭВП сначала выдерживали в спиртовом растворе $Zn(CH_3COO)_2$ в течение 24 часов, а затем обрабатывали раствором NaOH в спирте (один цикл обработки). Содержание ZnO в пористой пленке ПЭВП (при проведении 10 циклов последовательных обработок спиртовыми растворами реагентов) составило 12%.

7.2. Структура нанокомпозитов ПЭВП-ZnO

Данные РФА (рис. 8) указывают на наличие в полимерной матрице кристаллитов ZnO (в гексагональной модификации типа вюрцит) со средним размером $d_{(100)}$ – 23 и $d_{(002)}$ – 27 нм для композитов, полученных методом противоточной диффузии из водного раствора (содержание ZnO – 30 мас. %) и $d_{(100)}$ – 18, $d_{(002)}$ – 20 нм для композитов, полученных из этанола (12 мас. % ZnO).

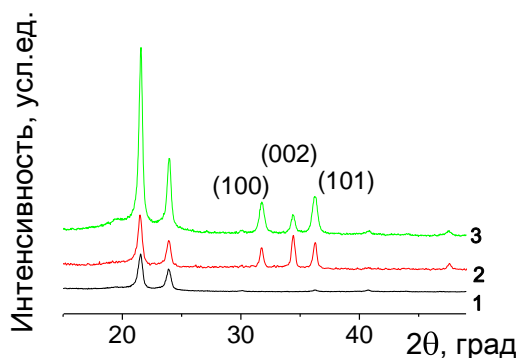


Рисунок 8. Дифрактограмма рентгеновского рассеяния крейзованного ПЭВП (1); композитов ПЭВП-ZnO, синтезированных методом противоточной диффузии из водного раствора после термообработки при 100°C (2) и из спиртового раствора (3). Содержание ZnO в композитах составляет 30 (2) и 12 (3) мас. %. Степень деформации полимера 200%.

Согласно данным ПЭМ средний размер частиц ZnO в композите, синтезированном из водного раствора, составил 27 нм, из спиртового - 18 нм, что совпадает с результатами РФА и позволяет рассматривать частицы ZnO как монокристаллические. Увеличение концентрации щелочи в спиртовом растворе приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов ZnO с 18-20 до 7-9 нм. Таким образом, в исследованных композитах с различным содержанием неорганической фазы средний размер кристаллитов ZnO, синтезированных в этаноле, оказывается меньше размера кристаллитов, полученных из водных растворов.

Как показали исследования методом СЭМ, композиты, полученные из водного раствора, характеризуется слоевым распределением ZnO в полимерной матрице (рис. 9, а) в отличие от композитов, синтезированных из спирта (рис. 9, б), для которых характерно однородное распределение наполнителя в полимерной матрице.

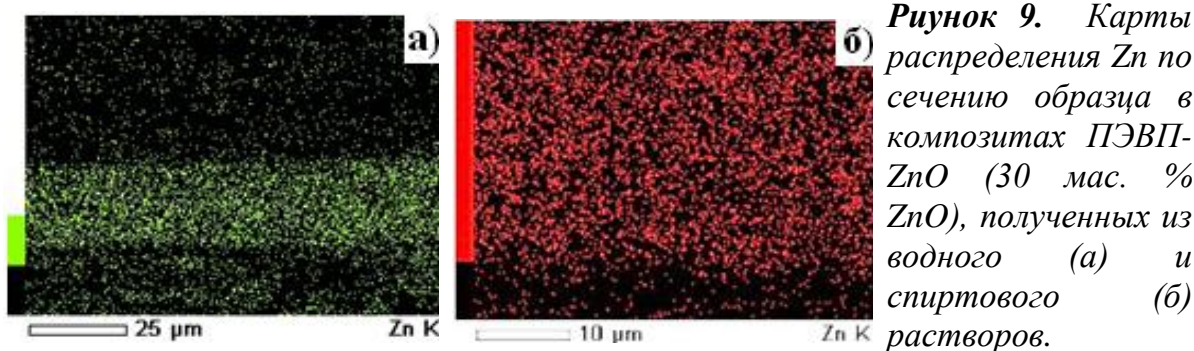


Рисунок 9. Карты распределения Zn по сечению образца в композитах ПЭВП-ZnO (30 мас. % ZnO), полученных из водного (а) и спиртового (б) растворов.

7.3. Синтез и структура наностержней ZnO

Полимерные нанокомпозиты с содержанием ZnO 12 мас. % (полученные из этанола) и 30 мас. % (из водного раствора) были использованы в качестве гибких подложек для роста массива наностержней ZnO.

Рост наностержней ZnO осуществляли путем химического осаждения из водного раствора $Zn(CH_3COO)_2$ в присутствии этилендиамина при 110°C. Согласно РЭМ (рис. 10) длина и диаметр стержней при синтезе на подложке, полученной из водного раствора, составили величину $2,55 \pm 0,35$ и $0,4 \pm 0,3$ мкм соответственно, тогда как для подложки, синтезированной из спирта, – $0,7 \pm 0,1$ и $0,10 \pm 0,05$ мкм соответственно.

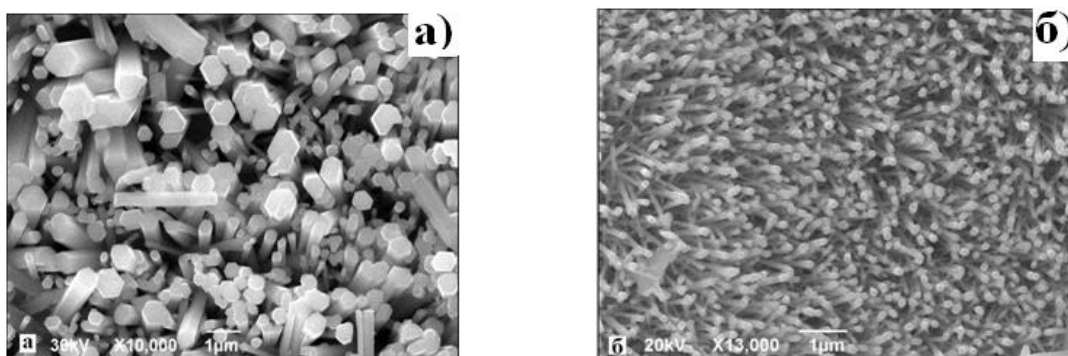


Рисунок 10. Микрофотографии РЭМ наностержней на подложках, полученных из водного раствора (а) и спиртового (б) растворов. Время синтеза стержней ZnO составило 90 мин.

Таким образом, морфология выращенных наностержней в значительной степени определяется структурой подложки (средним размером кристаллитов ZnO в полимерной матрице). В случае использования нанокомпозитов, синтезированных из водного раствора, наностержни имеют больший диаметр, и наблюдается увеличение степени разориентации наностержней по сравнению со стержнями, синтезированными на основе композитов, полученных из спирта при аналогичных условиях синтеза. При синтезе на «спиртовых» подложках, преобладает вертикальная ориентация наностержней.

Выводы

1. Впервые с использованием метода крейзинга получены полимерные нанокомпозиты на основе ПП и ПЭВП с диоксидом титана в широком диапазоне составов – от 1 до 65 мас. % путем проведения реакции гидролитической конденсации тетраизопророксида титана непосредственно в объеме полимерной матрицы. Исследованные системы характеризуются открыто-пористой структурой и проявляют сорбционную активность по отношению к красителям в средах различной полярности. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены структурные параметры композитов (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам).
2. На основе указанного метода впервые получены полимерные композиты с кристаллическим диоксидом титана (в модификации анатаз) со средним размером кристаллитов порядка 4-5 нм. Показано, что кристаллизация диоксида титана в полимерной матрице сопровождается изменением структурных характеристик композитов (возрастает объем пор, изменяется распределение пор по размерам).
3. Путем выжигания полимерного компонента из композитов с диоксидом титана получен фотокаталитически активный мезопористый диоксид титана (анатаз) со средним размером кристаллитов ~10 нм, пористостью 0,6-0,9 см³/г и удельной поверхностью 140 м²/г.
4. Установлено, что термостабильность композитов с диоксидом титана на основе полимерных матриц (отожженного ПП и ПЭВП) увеличивается по сравнению с исходными и крейзованными полимерными матрицами и зависит от содержания неорганического наполнителя. Температура начала термодеструкции полимерной матрицы в нанокомпозитах возрастает на 30-40°С относительно соответствующих значений для ненаполненных пористых полимерных матриц.
5. Впервые с использованием явления крейзинга получены нанокомпозиты ПЭВП-ZnO разного состава и морфологии путем проведения реакции гидролиза (сольволиза) ацетата цинка *in situ* в порах полимерной матрицы. Средний размер монокристаллических частиц ZnO составляет от 7 до 35 нм в зависимости от условий проведения синтеза. Показана возможность использования таких систем в качестве подложки для выращивания наностержней ZnO, морфология которых определяется структурой исходной подложки.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи из перечня ВАК российских рецензируемых научных журналов

1. Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А., Гроховская Т.Е., Никонорова Н.И., Стрембицкая А.Л., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по механизму крейзинга // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 13-23. (Английский вариант статьи: Polymer Science. Ser. A. – 2015. – V. 57. – №1. – P. 13-23. DOI: 10.1134/S0965545X15010113).
2. Волков А.В., Полянская В.В., Москвина М.А., Тунян А.А., Зезин С.Б., Дементьев А.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структура органо-неорганических нанокomпозиций полипропилен- TiO_2 , полученных с использованием явления крейзинга // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 1. – С. 45-53. (Английский вариант статьи: Colloid Journal. – 2013. – V. 75. – № 1. – P. 40-48. DOI: 10.1134/S1061933X13010110).
3. Волков А.В., Полянская В.В., Москвина М.А., Дементьев А.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структура и адсорбционные свойства гибридных нанокomпозиций ПП- TiO_2 , полученных с использованием крейзинга в жидких средах // Доклады Академии наук. Физическая химия. – 2012. – Т. 445. – № 3. – С. 297-298. (Английский вариант статьи: Doklady Physical Chemistry. – 2012. – V. 445. – № 1. – P. 117-118. DOI: 10.1134/S0012501612070056).
4. Волков А.В., Полянская В.В., Москвина М.А., Зезин С.Б., Дементьев А.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структура и свойства гибридных нанокomпозиций ПП- TiO_2 и мезопористой TiO_2 , полученных с использованием явления крейзинга // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – № 7-8. – С.61-67.

Тезисы докладов конференций

5. Полянская В.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурно-морфологические особенности гибридных полимерных нанокomпозиций с диоксидом титана и оксидом цинка // Сборник тезисов докладов Шестой Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры - 2014". – Москва. – 2014. – С. 865.
6. Полянская В.В., Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л. Полимерные нанокomпозиты с TiO_2 , полученные с использованием явления крейзинга. // Сборник тезисов докладов III Всероссийской молодежной

конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Москва. – 2012. – С. 473-474.

7. **Полянская В.В.**, Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л. Нанокompозиты с диоксидом титана на основе полиэтилена высокой плотности, полученные с использованием явления крейзинга // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров». – Москва. – 2012. – С. 105.

8. **Полянская В.В.** Методы получения полимерных нанокompозиций с TiO_2 и ZnO // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс. – 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

9. **Полянская В.В.** Структура и свойства нанокompозиций ПП- TiO_2 , полученных с использованием явления крейзинга // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2012» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс. – 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

Статья в сборнике

10. Волков А.В., Москвина М.А., Тунян А.А., **Полянская В.В.**, Волынский А.Л. Особенности формирования полимерных композиций с нанофазой двуокиси титана, полученных с использованием явления крейзинга // Сборник научных трудов. Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверской государственный университет. – Тверь. – 2011. – №.17. – С.69-73.

Список сокращений

ПП – полипропилен

НПП – неотожженный полипропилен

ОПП – отожженный полипропилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ААС – адсорбционно-активная среда

ИПС – изопропиловый спирт

ИПТi – тетраизопропоксид титана

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ