

Воронина Наталья Вячеславовна

**Исследование свойств органо-неорганических
молекулярных наночастиц, полученных различными
методами**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ им. Ениколопова Н.С. РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
чл.-корр. РАН
Музафаров Азиз Мансурович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Филиппов Александр Павлович

доктор химических наук
Чвалун Сергей Николаевич

Ведущая организация: **Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН**

Защита состоится 17 июня 2009 года в 16³⁰ на заседании Диссертационного Совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, ЦКП физического факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 15 мая 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.01
в Московском государственном университете
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из актуальных направлений полимерной науки является получение и изучение свойств композиционных материалов. Такие объекты представляют собой системы из двух или нескольких фаз, отличающихся химическим составом и структурой, в которых в той или иной степени удается «суммировать» свойства отдельных компонентов. Характерный размер областей различных фаз в традиционных композиционных материалах обычно составляет от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Новым типом композиционных материалов являются полимерные нанокомпозиты, в которых, по крайней мере, один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина или высота) не превышает 100 нм. Благодаря высокой дисперсности наполнителя такие системы могут обладать необычными свойствами, которые не удастся получить для традиционных композитов. Функциональными компонентами полимерных нанокомпозитов могут являться металлы, полимеры, полупроводники, другие неорганические и органические вещества.

К настоящему моменту получено множество самых разнообразных видов нанокомпозитов на основе полимеров, многие из которых обладают интересными свойствами. Такие материалы уже нашли применение в промышленности для изготовления специальных покрытий, огнестойких материалов, протон проводящих мембран, деталей автомобилей, электронных и оптических устройств.

Вместе с тем, несмотря на значительные успехи в этой области, общие закономерности взаимосвязи параметров исходного нанонаполнителя и полимерной матрицы со свойствами нанокомпозита не определены. Современные представления о влиянии характеристик наполнителя на структуру и свойства полимерной матрицы, далеки от уровня, необходимого для широкого развития всего направления в целом. Главным сдерживающим фактором является отсутствие представительных рядов наноразмерных наполнителей с изменяемой химической природой поверхности и структурой ядра. Для решения этой проблемы необходимо создание широкого ряда нанообъектов с регулируемыми параметрами. Наиболее перспективными объектами являются кремнеземные частицы, синтезируемые различными методами. Выбор кремнезёмов также обусловлен их широким использованием в качестве наполнителей полимерных материалов, как в микро, так и наноразмерной области.

Таким образом, получение набора кремнеземных наночастиц различного строения с химически модифицированной поверхностью и исследования их взаимодействия с полимерной матрицей являются актуальными.

Целью работы является разработка методов получения молекулярных органо-неорганических наночастиц из различных кремнийсодержащих прекурсоров, исследование свойств полученных объектов, демонстрация возможностей получения полимерных нанокомпозитов в условиях, исключающих процессы агрегирования частиц наполнителя в полимерной матрице.

Научная новизна полученных результатов.

Впервые получены представительные ряды наноразмерных кремнеземов из различных кремнийсодержащих прекурсоров, устойчивых при длительном хранении. Это позволило провести исследования свойств кремнеземов различными физическими методами.

Показано, что во всех случаях объекты имеют организацию ядро-оболочка, при этом структура ядра во всех случаях различна. Тип ядра (аморфное – упорядоченное) задается методом синтеза, а морфология наночастицы (соотношение размеров ядра и оболочки) может регулироваться в рамках каждого из методов.

Впервые получены нанокомпозиты на основе полистирола с гомогенным распределением гибридных наночастиц в полимерной матрице при степени наполнения от 1 до 20 масс. %.

Практическая значимость работы.

Разработанные методы получения кремнеземных гибридных частиц имеют перспективы промышленного производства с использованием безотходных технологий. Полученные результаты внесли существенный вклад в понимание особенностей структуры наноразмерных кремнеземов и могут быть использованы в дальнейшем при создании нанокомпозитов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на 3rd и 4th International Conference “Stimuli-Responsive Polymeric Materials” (STIPOMAT), 232-nd ACS National Meeting, International Dendrimer Symposium 5 (IDS-5), 4-ой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку», 23 симпозиуме по реологии (Валдай, 2006), 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems (St-Petersburg, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в реферируемых отечественных журналах и тезисы 7 докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора. Экспериментальные данные, приведённые в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор лично обработал, проанализировал и систематизировал бóльшую часть экспериментальных результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах печатного текста, включает 55 рисунков, 20 таблиц и список цитируемой литературы из 159 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель исследования.

В **литературном обзоре** диссертации, включающем четыре раздела, представлен анализ литературных данных, из которого следует, что, несмотря на широкое развитие и серьезные успехи в области полимерных нанокompозитов, существует ряд причин сдерживающих дальнейшее развитие всего направления в целом. Главной из этих причин является отсутствие ясных представлений об особенностях взаимодействия наночастицы с полимерной молекулой. В свою очередь, нерешенность этой ключевой проблемы связана с отсутствием хорошо изученных наноразмерных наполнителей с изменяемыми параметрами и систематических исследований их свойств.

В **экспериментальной части** представлены методики синтеза кремнеземов, а также описание методов исследования полученных образцов.

Глава **обсуждение результатов** состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен синтезу, идентификации и фракционированию модельных молекулярных кремнеземов, модифицированных триметилсилильными группами, на основе различных кремнийсодержащих прекурсоров: 1) сверхразветвленного полиэтоксисилоксана; 2) молекулярного силиказоля; 3) тетраэтоксисилана в кислой среде; 4) тетраэтоксисилана в щелочной среде. Во втором разделе приводится синтез молекулярного кремнезема в функциональном (2-фенилэтильные группы на

периферии) варианте и его идентификация. В третьем разделе рассмотрены физико-химические свойства полученных узкодисперсных фракций модельных кремнезёмов, исследованные методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), вискозиметрии, динамического светорассеяния (ДСР), термомеханики, методом Ленгмюра, рентгеновского рассеяния в области больших углов. Для объяснения свойств кремнезёмов предложена модель перехода от макромолекулы к частице. В четвертом разделе рассмотрена возможность применения функционального кремнезёма с 2-фенилэтильными группами на периферии для получения полимерного нанокомпозита на основе полистирола с гомогенным распределением наполнителя по полимерной матрице.

1. Синтез кремнезёмов, модифицированных триметилсилильными группами на основе различных кремнийсодержащих прекурсоров.

1.1. Синтез кремнезёма на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана.

Сверхразветвленные полиэтоксисилоксаны, полученные в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПИМ РАН, были использованы для получения гибридных наночастиц. На рис. 1 представлена схема синтеза кремнезёма I на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана с триметилсилильными группами на периферии.

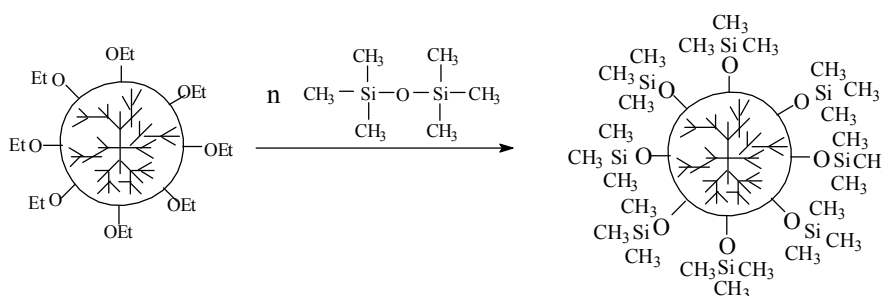


Рис. 1. - Схема синтеза кремнезёма I на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана.

В ходе этой реакции протекают два процесса: внутримолекулярной циклизации и блокирования. В качестве блокирующего агента использовали гексаметилдисилоксан, а блокирование проводили в среде ледяной уксусной кислоты – активной среды, которая выполняет функцию, как растворителя, так и реагента. В качестве катализатора использовали хлористый ацетил.

Полноту протекания реакции оценивали по данным спектров ЯМР-¹H по соотношению интегральных интенсивностей протонов триметилсилильной и этоксильной группировок у атомов кремния (рис. 2), и по наличию или отсутствию

поглощения в области $3400-3600\text{ см}^{-1}$ в спектре ИК (рис.3). Из приведенных данных видно (рис. 2 и рис. 3), что в данном случае была достигнута полная конверсия поверхностных функциональных групп.

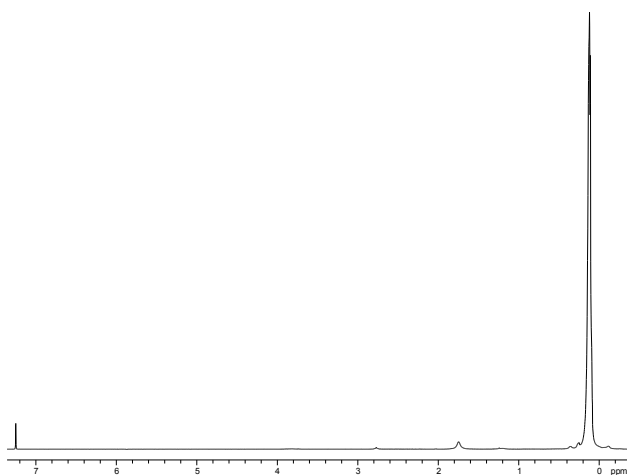


Рис. 2. - Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) модифицированного кремнезема I

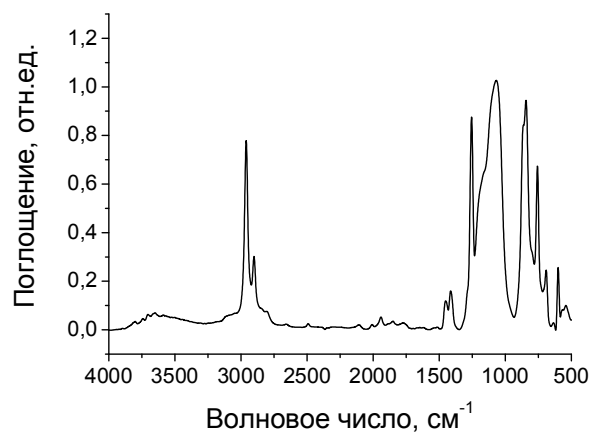


Рис. 3. - ИК-спектр модифицированного кремнезема I

Предполагалось, что варьирование соотношения блокирующего агента и полиэтоксисилоксана позволяет регулировать молекулярные параметры системы, в том числе соотношение органической и неорганической составляющих в модифицированном кремнеземе (таблица 1).

Таблица 1. – Соотношение реагентов, данные элементного анализа и отношение неорганической к органической составляющей в модифицированных кремнеземах I.

Соотношение реагентов	Элементный анализ	$\text{SiO}_2 : (\text{CH}_3)_3\text{Si}$
1 звено полиэтоксисилоксана-0,5 молекул гексаметилдисилоксана	H=6,1; C=24,48; Si=39,82	1:0,8
1 звено полиэтоксисилоксана-3 молекулы гексаметилдисилоксана	H=6,98; C=28,59; Si=39	1:1,1

Однако из данных, приведенных в таблице 1 видно, что происходит незначительное увеличение органической составляющей в модифицированных кремнеземах при практически шестикратном увеличении количества блокирующего агента. Это свидетельствует о том, что блокирование происходит с поверхности и фактически не зависит от количества блокирующего агента. Для дальнейших исследований свойств был выбран образец с более высоким содержанием кремнезема. ГПХ анализ показал, что исходный продукт является полидисперсным (рис. 4

исходный кремнезем I), и поэтому было проведено его фракционирование. Методом препаративной ГПХ выделено 7 узкодисперсных фракций (рис. 4 фракции I-1 – I-7).

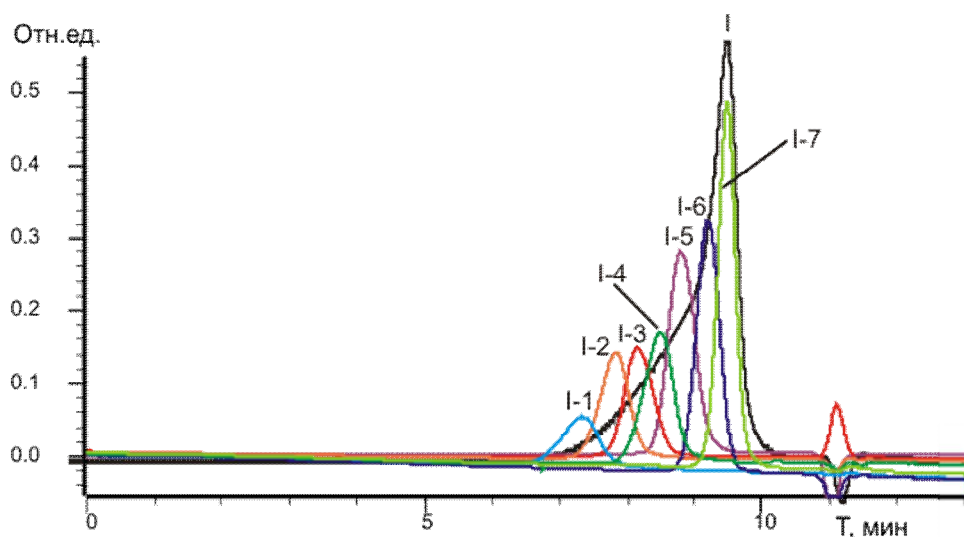


Рис. 4. - Кривые ГПХ исходного кремнезема I и семи его фракций.

1.2. Синтез кремнезема на основе молекулярного силиказоля.

На первом этапе получали молекулярный силиказоль - наногель, растворимый в безводных органических растворителях, методом внутримолекулярной гидролитической поликонденсации сверхразветвленного полиэтоксисилоксана. На втором этапе для получения устойчивых триметилсилильных производных проводили блокирование остаточных силанольных групп с помощью триметилхлорсилана в присутствии пиридина в качестве акцептора (рис. 5).

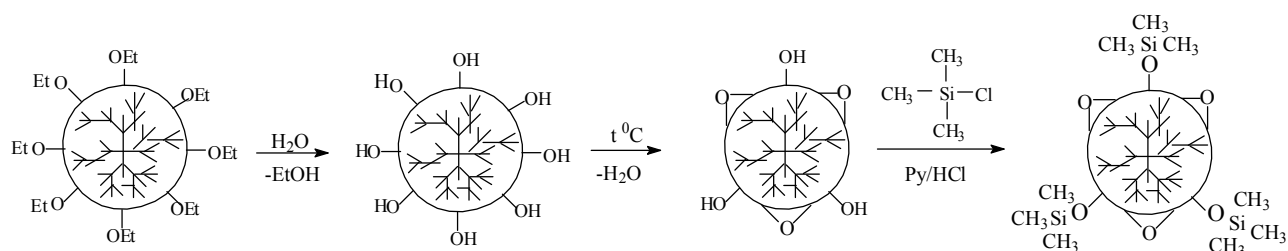


Рис. 5. - Схема синтеза кремнезема II на основе молекулярного силиказоля.

Контроль за эффективностью блокирования осуществляли по результатам ИК и ^1H -ЯМР спектроскопии. Из данных элементного анализа было рассчитано отношение $\text{SiO}_2 : (\text{CH}_3)_3\text{Si}$. Как и ожидалось, кремнеземы второй серии имеют органической (триметилсилильной) составляющей значительно меньше, чем кремнеземы I. Также как и в предыдущем методе, было проведено фракционирование образцов методом препаративной ГПХ. Было выделено 9 узкодисперсных фракций.

1.3. Синтез кремнезема на основе тетраэтоксисилана в кислой среде.

Полисилоксановые ядра двух полученных модифицированных кремнезёмов I и II в процессе синтеза были сформированы из сверхразветвленной структуры полиэтоксисилоксана, использованной на различных стадиях ее химических превращений. Они представляют собой нерегулярные системы со случайным расположением силоксановых звеньев, определяемых предварительно организованной полимерной структурой. В качестве альтернативы этим способам был предложен третий метод формирования ядра из мономера – тетраэтоксисилана. Общая схема синтеза модифицированных кремнезёмов III на основе тетраэтоксисилана в кислой среде представлена на рис. 6.

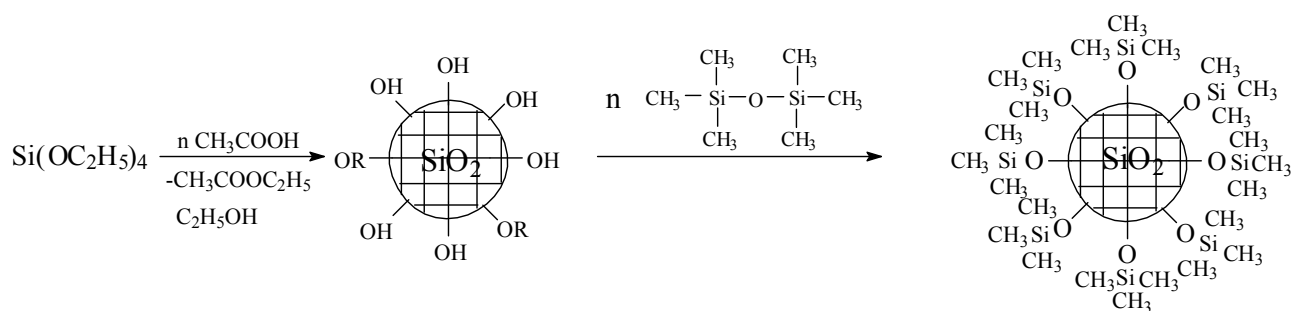


Рис. 6. - Схема синтеза модифицированных частиц на основе тетраэтоксисилана в кислой среде

Метод включает в себе две последовательные химические стадии: на первой стадии происходит гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в уксусной кислоте. На второй стадии проводят модификацию поверхности растущих кремнеземных частиц по реакционноспособным SiOH . Основная идея, положенная в основу этого подхода, заключалась в регулировании молекулярной массы, размеров и состава кремнеземных частиц путем блокирования функциональных групп на различных стадиях роста. Данные элементного анализа показали, что с увеличением времени конденсации увеличивается доля неорганической части в конечном продукте, а результаты ГПХ анализа свидетельствовали об увеличении размера и молекулярной массы образующихся частиц при увеличении времени протекания реакции. Также как и в предыдущих случаях, изучение образцов методами ИК и ^1H -ЯМР спектроскопии показало, что была достигнута полная конверсия поверхностных функциональных групп. Для более детального исследования полученные образцы были расфракционированы на узкие фракции в два этапа: сначала переосаждением ацетонитрилом, а затем, методом препаративной ГПХ.

1.4. Синтез кремнезема на основе тетраэтоксисилана в щелочной среде.

В качестве объекта сравнения были синтезированы классические монодисперсные кремнеземы по методу Stober[†]. В отличие от рассмотренных выше молекулярных кремнезёмов эта система является коллоидной. Однако и в этом случае удалось разработать схему блокирования, и тем самым перевести ее в систему ядро-оболочка (рис. 7). Основное отличие модифицированных кремнезёмов IV от частиц, полученных I, II, и III методами синтеза, заключается в значительно большем содержании неорганической составляющей.

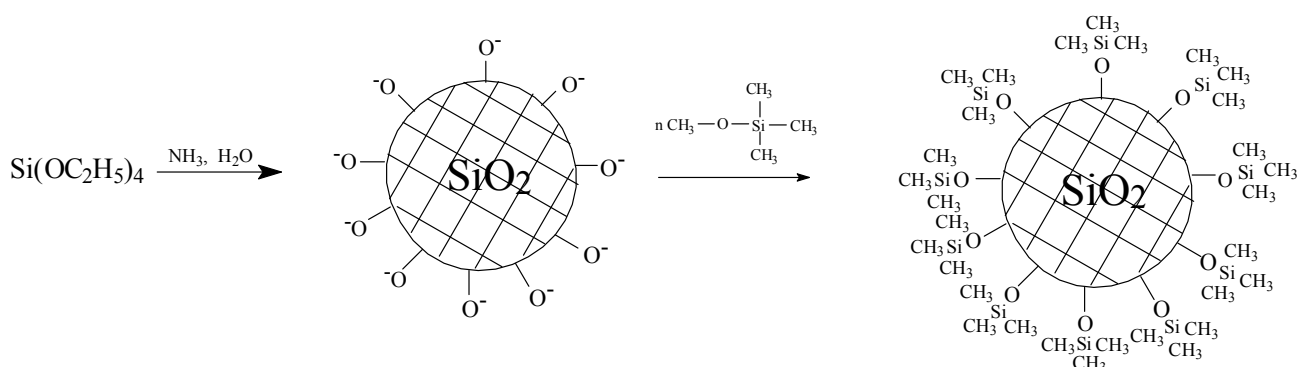


Рис. 7. - Схема синтеза модифицированных частиц IV на основе тетраэтоксисилана в щелочной среде

Структура кремнезема IV подтверждалась данными спектра ЯМР-¹H, в котором присутствовали сигналы протонов метилсилильных, этоксильных и метоксильных групп, а также спектром ИК, в котором отсутствовали пики в области 3400-3600 см⁻¹, соответствующие гидроксильным группам.

Таким образом, в работе были синтезированы и идентифицированы четыре типа модифицированных кремнезёмов (I, II, III и IV), имеющие идентичный химический состав, отвечающий общей формуле $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]_x[\text{SiO}_2]_y$. Полученные кремнеземы отличались структурой внутреннего силоксанового ядра и соотношением неорганической и органической частей. Кремнеземы I, II, III были расфракционированы методом препаративной ГПХ на узкодисперсные фракции для последующего детального изучения свойств.

[†] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron size Range. // *J. Colloid Interface Sci.* 1968, V.26, P.62-69

2. Синтез кремнезема с 2-фенилэтильными группами в поверхностном слое.

Методы получения органо-неорганических наночастиц, предложенные в разделе 1, являются по сути универсальными. Использование для модификации поверхности кремнезёмов нефункциональных триметилсилильных групп позволяет получать устойчивые в условиях исследований наночастицы. Небольшое изменение исходных синтетических схем позволяет перейти от нефункциональных к функциональным производным и получить кремнезёмы с диметилгидридсилильными и 2-фенилэтильными группами на периферии. Кремнезем с 2-фенилэтильными группами был получен двухстадийным синтезом (рис. 8).

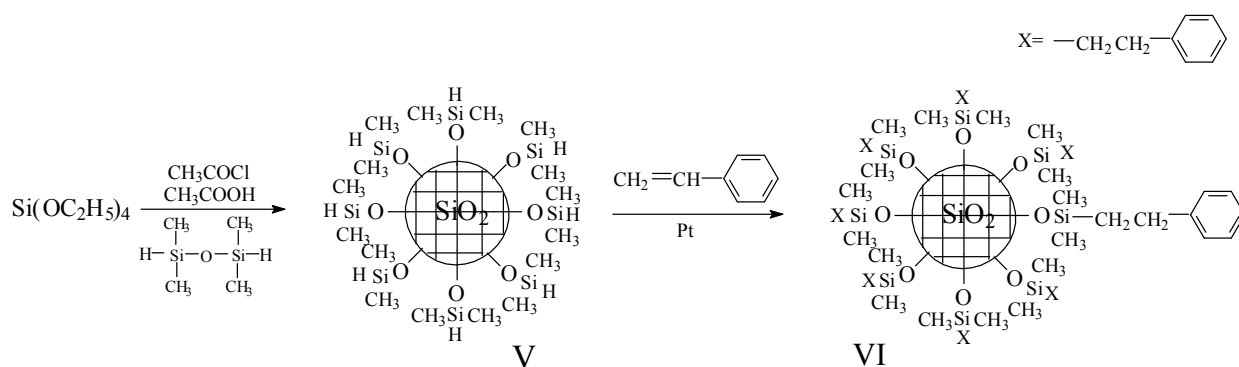


Рис. 8. - Схема синтеза кремнезёмов на основе тетраэтоксисилана в кислой среде с диметилгидридсилильными (V) и 2-фенилэтильными (VI) группами.

На первой стадии из тетраэтоксисилана в уксусной кислоте, аналогично методике получения кремнезёма III, формировалось кремнезёмное ядро, которое было модифицировано тетраметилдислоксаном в присутствии хлористого ацетила с образованием кремнезёма V с диметилгидридсилильными группами на периферии. Полноту модификации контролировали по спектру ЯМР-¹H. Молекулярный кремнезем VI получали реакцией гидросилилирования стиролом кремнезёма V на платиновом катализаторе. Структура выделенного молекулярного кремнезёма VI была подтверждена данными спектра ЯМР-¹H. В частности, в спектре отсутствовали сигналы кремнийгидридных групп и гомополимера - полистирола.

Таким образом, в работе кроме модельных кремнезёмов с триметилсилильными группами были получены кремнезёмы V и VI с поверхностными диметилгидридсилильными и 2-фенилэтильными группами соответственно. Химическая природа поверхности последних кремнезёмов близка к структурному звену полистирола, что позволяло надеяться на хорошее сродство с матрицей полистирола.

3. Исследование свойств модифицированных кремнеземов.

Получение наборов триметилсилильных производных кремнеземов I, II и III, отличающиеся между рядами структурой ядра, а внутри каждого ряда соотношением неорганической и органической частей, послужило основой для проведения исследований синтезированных образцов и определения ряда физических характеристик.

3.1. Измерение характеристической вязкости растворов кремнеземов.

Измерения вязкости разбавленных растворов фракций для трех рядов кремнеземов I, II, III были проведены в толуоле и метил-трет-бутиловом эфире (МТБЭ) при 25 °С. Полученные для различных фракций кремнеземов значения характеристической вязкости $[\eta]$ приведены в таблицах 2-4.

Использование различных по своей химической природе растворителей для измерений характеристической вязкости и гидродинамических радиусов имело своей целью оценить подвижность молекулярной структуры полученных объектов, их способность к конформационным перестройкам в зависимости от качества растворителя. Из сопоставления данных, приведенных в таблицах 2-4, следует, что все образцы ведут себя как компактные глобулярные объекты. Вместе с тем, сохраняя глобулярную форму, они детектируемо «реагируют» на изменение качества растворителя – значения характеристической вязкости и величины гидродинамических радиусов во всех случаях выше в более полярном МТБЭ, чем в толуоле.

Полученные результаты позволяют говорить о двойственной природе синтезированных объектов. Полимерная природа полученных гибридных частиц проявляется в склонности к образованию молекулярных растворов в органических растворителях. Плотная глобулярная форма и минимальные масштабы «реагирования» на изменение качества растворителя следует отнести к поведению объекта как частицы с трехмерными геометрическими измерениями.

3.2. Определение гидродинамических радиусов кремнеземов методом ДСР.

Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические радиусы фракций кремнеземов в растворах МТБЭ и толуола. Результаты исследований приведены в таблицах 2-4. Из таблиц видно, что в случае МТБЭ значения гидродинамических радиусов для фракций в среднем на 15% больше, чем в

толуоле. Эти данные хорошо коррелируют с результатами вискозиметрии, согласно которым значения характеристической вязкости выше в полярном МТБЭ.

3.3. Исследование молекулярно-массовых характеристик кремнезёмов методом ГПХ (универсальная калибровка).

Молекулярную массу и гидродинамический радиус полученных фракций кремнезёмных частиц I, II и III определяли с использованием универсальной калибровки[‡]. Результаты измерений молекулярной массы и вычислений гидродинамического радиуса для трех рядов кремнезёмов представлены в таблицах 2-4.

Таблица 2. – Физико-химические свойства фракций молекулярных кремнезёмов I

Образец	М, универсальная калибровка	R, нм (ГПХ) Толуол+ 2%ТГФ	R, нм (ДСР) Толуол	R, нм (ДСР) МТБЭ	[η] (Толуол), дл/г	[η] (МТБЭ), дл/г	T _{ст} , °C	состояние
№ фракции								
I-1	152000	4,5	4,1	5,3	0,040	0,061	>T _{разл}	Ч
I-2	59300	3	2,7	3,5	0,033	0,043	>T _{разл}	Ч
I-3	34700	2,3	2	2,2	0,025	0,03	>T _{разл}	Ч
I-4	21500	1,8	1,7	2	0,02	0,028	>T _{разл}	М-Ч
I-5	12600	1,4	1	1,3	0,017	0,021	160	М
I-6	6650	1	<1	<1	0,013	0,019	-5	М
I-7	4500	0,8	<1	<1	0,01	0,014	-60	М

Таблица 3. - Физико-химические свойства фракций молекулярных кремнезёмов II

Образец	М, универсальная калибровка	R, нм (ГПХ) ТГФ	R, нм (ДСР) Толуол	R, нм (ДСР) МТБЭ	[η] (Толуол), дл/г	[η] (МТБЭ), дл/г	T _{ст} , °C	состояние
№ фракции								
II-1	511800	8,3	8	10,2	-	0,072	>T _{разл}	Ч
II-2	390000	6,9	7	8,9	0,055	0,059	>T _{разл}	Ч
II-3	220000	5,4	5,2	6,7	0,047	0,055	>T _{разл}	Ч
II-4	93000	3,8	3,6	4,4	0,037	0,041	>T _{разл}	Ч
II-5	25000	2,4	3,3	3,5	-	-	>T _{разл}	Ч
II-6	11500	1,5	1,1	1,5	0,017	-	>T _{разл}	М-Ч
II-7	5000	1	-	1,2	0,014	-	160	М
II-8	2400	0,7	-	<1	0,012	-	0	М
II-9	-	-	-	-	-	-	-80	М

[‡]Grubisic Z., Rempp R., Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography. // *J. Polym. Sci., Ser. B.* 1967, V.5, P.753-759

Таблица 4. - Физико-химические свойства фракций молекулярных кремнезёмов III.

Образец № фракции	M, универсальная калибровка	R, нм (ГПХ) Толуол +2%ТГФ	R, нм (ДСР) Толуол	R, нм (ДСР) МТБЭ	$[\eta]$ (Толуол), дл/г	$[\eta]$ (МТБЭ), дл/г	T _{ст} , °С	состояние
III-1	116100	4,5	4,9	5,8	-	0,053	>Т _{разл}	Ч
III-2	61000	3,4	3,1	3,8	-	0,044	>Т _{разл}	Ч
III-3	26800	2,5	2,1	3,1	0,042	0,042	>Т _{разл}	Ч
III-4	13450	1,8	1,4	2,4	0,033	0,033	>Т _{разл}	М-Ч
III-5	8300	1,4	<1	1,8	-	-	170	М
III-6	7300	1,1	<1	1,3	0,019	0,023	150	М
III-7	3300	0,8	<1	1	0,017	0,023	-50	М

Из приведенных в таблицах 2-4 данных следует, что для трех рядов гибридных наночастиц, во фракциях прослеживается постепенное изменение размеров, уровня молекулярных масс и величин характеристической вязкости. Достаточно широкий интервал молекулярных масс исследованных фракций от нескольких до сотни тысяч а.е.м. позволяет говорить о репрезентативности всех трех рядов гибридных наночастиц. В случаях рядов на основе полиэтоксисилоксана и тетраэтоксисилана максимальный размер фракций почти в 2 раза меньше, чем для силиказольных объектов. Соответственно и молекулярные массы в этих случаях значительно ниже. Значения характеристической вязкости для объектов с сопоставимыми молекулярными массами находятся в одинаковых диапазонах.

Результаты определения гидродинамических характеристик методом ГПХ исследуемых фракций соотносятся с результатами, полученными другими методами. Практически во всех случаях значения гидродинамических радиусов попадают в интервал между значениями прямых измерений (методом ДСР) в различных растворителях. Если принять во внимание, что при анализе ГПХ используется толуол с добавкой (2%) полярного растворителя ТГФ в случае частиц на основе полиэтоксисилоксана и тетраэтоксисилана и чистый ТГФ для частиц на основе силиказоля, то совпадение можно считать близким к идеальному.

3.4. Измерение температуры стеклования кремнезёмов.

Величины температур стеклования для рядов кремнезёмов, синтезированных I, II и III методами синтеза, были определены с помощью термомеханического метода и представлены в таблицах 2-4.

Из приведенных в таблицах 2-4 данных видно, что во всех рядах кремнеземов низкомолекулярные фракции обладают низкими температурами стеклования (-50°C и ниже). По мере увеличения молекулярной массы и роста размеров частиц происходит рост температуры стеклования. Внутри каждого ряда при достижении частицами определенного размера температура стеклования образцов перестает проявляться (образцы I-4, II-6, III-4), то есть температура стеклования становится больше, чем температура разложения. Наблюдаемые изменения свойств частиц при переходе от низкомолекулярных объектов к более высокомолекулярным достаточно точно коррелируют с изменением соотношения кремнеземное ядро – триметилсилильная оболочка (таблица 5).

Таблица 5. – Физико-химические свойства отдельных фракций кремнеземов I-III.

Образец	M	$\text{SiO}_2 : (\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$T_{\text{ст}}, ^{\circ}\text{C}$
I-2	59300	1:0,73	$>T_{\text{разл}}$
I-7	4500	1:1,2	-60
II-4	93000	1:0,5	$>T_{\text{разл}}$
II-8	2400	1:1	0
III-2	61000	1:0,6	$>T_{\text{разл}}$
III-7	3300	1:1,1	-50

Из данных, представленных в таблице 5 видно, что при переходе от образцов I-7 к I-2, II-8 к II-4 и III-7 к III-2 происходит увеличение неорганической составляющей примерно в два раза и резкое возрастание температуры стеклования. Увеличение размеров кремнеземного ядра, таким образом, соотносится с увеличением жесткости системы в целом, и это позволяет предполагать, что в исследуемых объектах на начальной стадии процесса формирования преобладают свойства макромолекул, а на завершающей стадии – частиц.

3.5. Исследование изотерм сжатия кремнеземов на границе раздела вода-воздух.

Дополнительные результаты по сравнению образцов были получены при сравнении изотерм сжатия монослоев. Низкая поверхностная энергия, свойственная силоксановым объектам, обеспечивает растекание растворов модифицированных кремнеземов и формирование монослоев на границе раздела вода-воздух после испарения растворителя. Сжатие монослоев очень наглядно демонстрирует изменения в поведении объектов по мере их перехода из молекулярной системы в жесткую частицу. Это происходит по мере увеличения соотношения неорганическое ядро-органическая оболочка во всех трех случаях. На рис. 9 приведены изотермы сжатия для фракций кремнезема III в порядке возрастания размеров частиц, т.е. их

молекулярной массы и соотношения ядро-оболочка. Самый маленький по размеру образец III-7 в ходе сжатия монослоя демонстрирует классическое поведение достаточно гибкого силоксанового объекта (рис. 9а). Практически незаметный гистерезис и полная воспроизводимость изотермы при повторном сжатии свидетельствуют о достаточно высокой гибкости макромолекулы. Небольшое изменение размеров образца III-6, приводит к появлению заметного гистерезиса при расширении монослоя после сжатия (рис. 9б). Повторное сжатие и расширение, тот же рисунок (красная кривая) полностью совпадают с первичным графиком. Можно предположить, что появление гистерезиса связано с увеличением жесткости образца, но в целом образец еще обладает некоторой подвижностью молекулярного скелета.

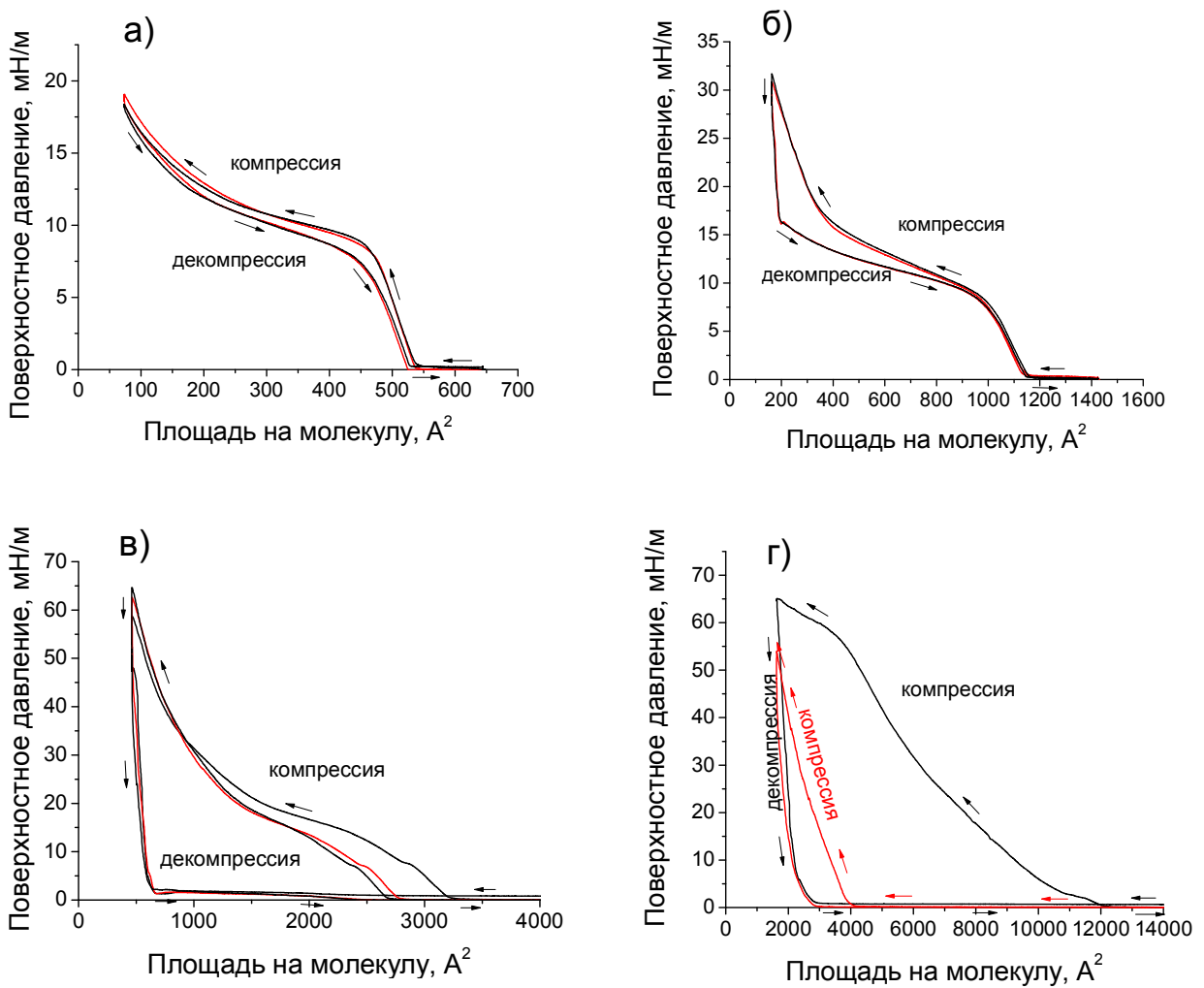


Рис. 9. - Изотермы поверхностного давления фракций кремнезёмов на основе тетраэтоксисилана а) III-7; б) III-6; в) III-5; г) III-1

Третий образец из этой серии III-5 иллюстрирует заметно изменившуюся картину (рис. 9в). В этом случае при декомпрессии появляется значительный

гистерезис. Система возвращается в исходное состояние только через 15 минут после снятия давления. Повторное сжатие (красная кривая) свидетельствует о том, что система возвращается в исходное состояние с небольшим смещением, но по форме изотермы сжатия и расширения практически полностью копируют первую.

При переходе к кремнезему с самой большой молекулярной массой (рис. 9г) изотерма сжатия монослоя похожа на изотерму (рис. 9в) и имеет такой же широкий гистерезис при декомпрессии. Повторное сжатие, однако, показывает принципиальные отличия по сравнению с предыдущим случаем. Если предыдущая система возвращалась в исходное состояние в течение 15 минут, то в данном случае это не происходило ни через 15 минут, ни через 3 часа. Характер повторного и последующего сжатий свидетельствует, о том, что сжимается не исходная система, а образовавшиеся при первом сжатии устойчивые агрегаты.

Необходимо подчеркнуть что, приведенная картина с небольшими вариациями наблюдается для двух других рядов кремнезёмов – на основе полиэтоксисилоксана и молекулярного силиказоля.

Таким образом, суммируя полученные результаты по изучению свойств синтезированных модифицированных кремнезёмов, можно утверждать, что в исследованном интервале размеров гибридных наноразмерных объектов, по мере роста кремнезёмного ядра происходят качественные изменения в свойствах макромолекул-частиц. Если маленькие по размеру системы проявляют главным образом свойства компактных макромолекул, то по мере роста ядра они ведут себя как жесткие частицы, не только в растворе, но и в блоке. Изменения, наблюдаемые при сравнении изотерм сжатия для трех рядов, хорошо коррелируют с изменением соотношения кремнезёмное ядро – триметилсилильная оболочка внутри каждого ряда и с изменениями температуры стеклования, т.е. они носят последовательный и системный характер.

3.6. Модель макромолекулы и частицы.

Из полученных в предыдущих разделах данных для кремнезёмов I, II, III было показано, что увеличение размера гибридной наночастицы сопровождается увеличением кремнезёмной составляющей. Это отражается на подвижности объектов в целом (следует из данных термомеханического метода), а также на поведении объектов в монослоях. Таким образом, двойственная природа синтезированных

образцов по-разному проявляется на различных стадиях формирования структуры. На начальных стадиях объектам больше присуща полимерная природа, а на конечных более характерны свойства плотных глобулярных частиц. Это требует обоснования, и с этой целью была предложена модель перехода от макромолекулы к частице (рис. 10).

В рамках этой модели макромолекула характеризуется подвижностью отдельных структурных элементов ($T_{ст} < T_{разл}$), практически полной сольватацией молекулярной структуры, что свойственно полимерным объектам. Частица характеризуется сольватацией только с поверхности и отсутствием молекулярной подвижности ядра (ядро представляет собой жесткую, густо-сшитую сетку – $T_{ст} > T_{разл}$).

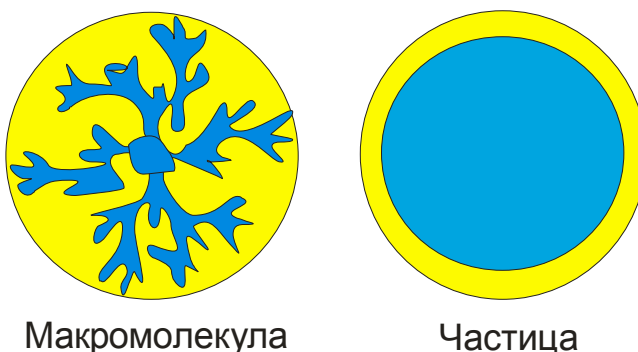


Рис. 10. – Предполагаемые модели макромолекулы и частицы

В рамках предложенной модели стало возможным отнесение каждой фракции модифицированных кремнеземов к той или иной модели (таблицы 2-4). Из представленных результатов видно, что качественный переход от объектов с преобладанием свойств макромолекул к объектам с преобладанием свойств частиц, для трех рядов происходит в близком диапазоне размеров ($R_h=1-2$ нм). Таким образом, можно сделать вывод о том, что удалось постадийно проиллюстрировать качественный переход в системах «неорганическое ядро – органическая оболочка», происходивший на весьма малых масштабах изменений размеров.

3.7. Изучение структуры кремнеземов методом рентгеновского рассеяния в области больших углов.

Межмолекулярные взаимодействия вносят существенный вклад в характерные свойства модифицированных кремнеземов. Органическая оболочка является одинаковой для всех модельных образцов. Это скрывает влияние структурных особенностей кремнеземного ядра на свойства таких объектов. В этой связи оценка

различий в структуре кремнеземного ядра молекулярных систем, полученных различными методами, является весьма актуальной.

Метод рентгеновской дифракции в области больших углов является информативным, потому что аморфное гало различных форм кремнезёмов имеет различное положение (рис. 11).

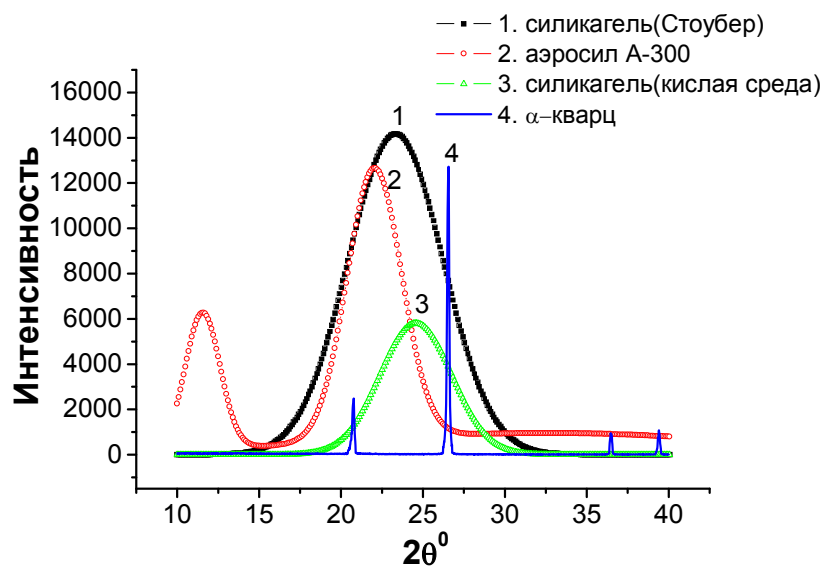


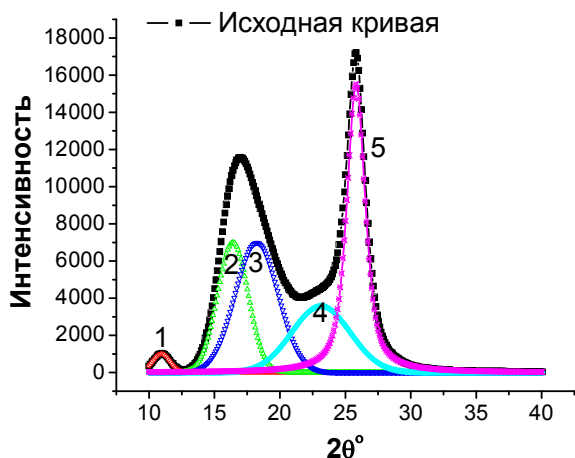
Рис. 11. -
Дифрактограммы
различных форм
кремнезёмов

Основной рефлекс α -кварца	Силикагель (кислая среда)	Силикагель (Стоубер)	Аэросил А-300
26,5	24,55	23,3	22

Таблица 6. - Положения максимумов различных форм кремнезёмов

Из представленных дифрактограмм видно, что по мере уплотнения структуры, максимум аморфного гало приближается к положению основного рефлекса кристаллического α -кварца (таблица 6). Поэтому анализ аморфного гало позволяет оценить плотность ядра различных кремнеземных объектов.

В случае модифицированных кремнезёмов I, на дифрактограмме наблюдаются два максимума (исходная кривая рис. 12): один при $2\theta=17^\circ$, другой при $2\theta=25,8^\circ$, которые относятся к дифракции на аморфных и упорядоченных областях кремнеземных частиц. Первое аморфное гало относится к области с менее плотной упаковкой, по всей видимости, к оболочке, обогащенной триметилсилильными группами. Более узкий рефлекс в области $25,8^\circ$ относится к упорядоченной структуре SiO_2 , причем максимум пика достаточно близок к основному рефлексу кристаллического α -кварца. Разделение кривой интенсивности на контуры позволило оценить долю упорядоченной кремнеземной части в данном образце (таблица 7).



Молек. масса	$T_{ст}, ^\circ C$	Содержание SiO_2 , %	$SiO_2: (CH_3)_3Si$
59300	$>T_{разл}$	33	1:0,73

Таблица 7. - Свойства образца I-2

Рис. 12. - Дифрактограмма кремнезема I-2

Немного иная картина наблюдалась для кремнезема II, синтезированного на основе молекулярного силиказоля. Дифрактограмма в этом случае содержит широкий несимметричный дифракционный максимум (исходная кривая на рис. 13а). Этот максимум был разложен на три составляющих, которые соответствуют дифракции на аморфных областях кремнезема. Как видно из рисунка, вместо узкого рефлекса в области $25,8^\circ$, наблюдается более широкий рефлекс аморфного SiO_2 , причем он немного сдвигается в область меньших углов. Это подтверждает, что в данном случае упорядоченной кремнеземной структуры не образуется, а есть только аморфная составляющая SiO_2 . Доля аморфного кремнезема составляет 31%. При переходе к фракции большего размера на дифрактограмме наблюдается увеличение интенсивности рефлекса аморфного SiO_2 , что свидетельствует об увеличении доли аморфного ядра в составе модифицированной частицы (рис 13б).

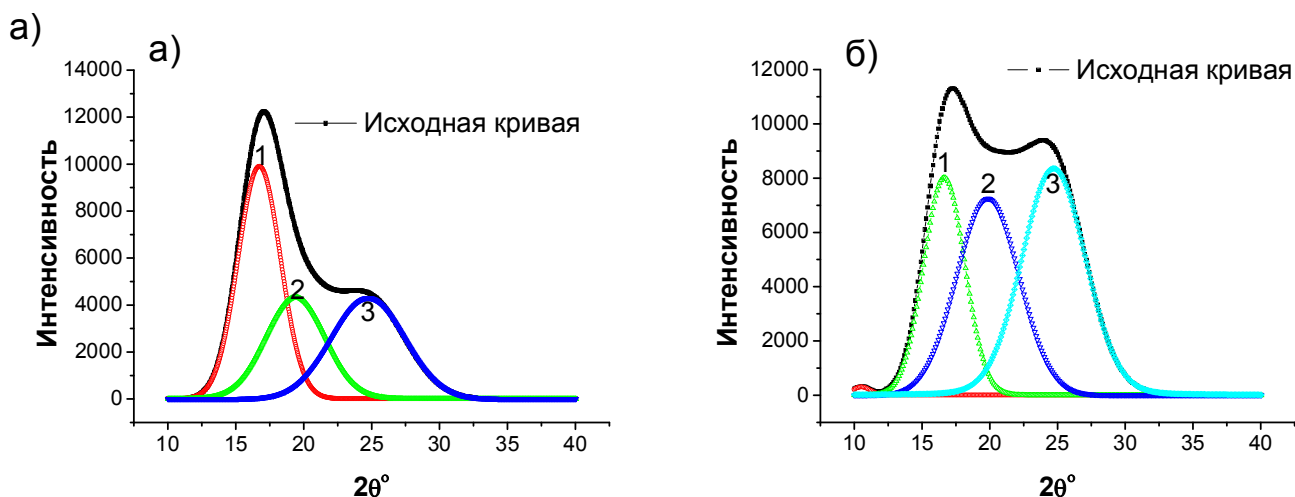


Рис. 13. - Дифрактограммы кремнеземов а) II-8 б) II-3.

В случае частиц из тетраэтоксисилана III с помощью рентгеновской дифракции в больших углах удалось проследить качественный переход из макромолекулы в частицу, а также изучить структуру ядра. На рис. 14 дифрактограммы расположены в порядке возрастания молекулярной массы и размеров образцов.

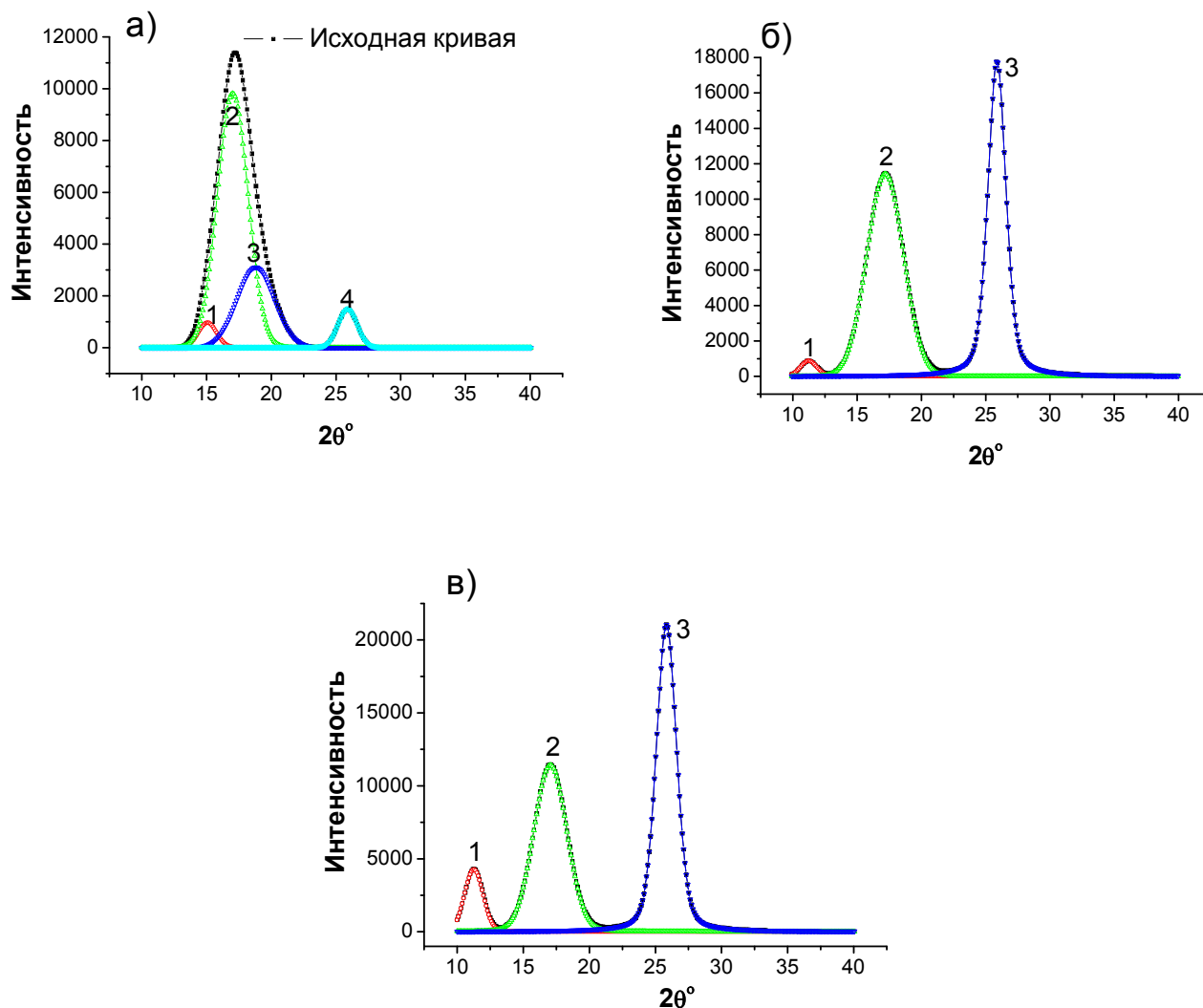
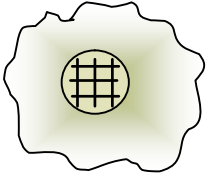
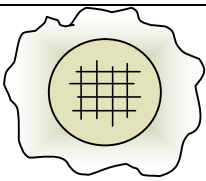
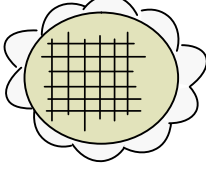


Рис. 14. - Дифрактограммы кремнезёмов а)III-7 б)III-6 в)III-4.

Во всех случаях на дифрактограммах наблюдается узкий пик в области $25,8^\circ$, причем интенсивность пика возрастает с увеличением молекулярной массы объекта. Это говорит о том, что даже у образца с самой маленькой молекулярной массой и температурой стеклования -50°C уже сформировалось небольшое упорядоченное кремнеземное ядро. Однако, так как в целом система еще остается подвижной, то существует температура стеклования и для объекта характерны больше признаки макромолекулы, чем частицы. По мере увеличения молекулярной массы (образцы III-6 и III-4) увеличивается доля упорядоченной кремнеземной части в образцах и соответственно возрастают температуры стеклования (таблица 8). Для образца III-4

температура стеклования больше, чем температура разложения, то есть для такого объекта уже характерны признаки частицы. В таблице 8 представлена предполагаемая проекция структуры модифицированных кремнезёмов III.

Таблица 8. – Свойства фракций кремнезёмов III

Образец	Вид	Молекулярная масса	$T_{ст}, ^\circ C$	Содержание $SiO_2, \%$	$SiO_2:(CH_3)_3Si$
III-7		3300	-50	6,2	1:1,1
III-6		7300	150	46,4	1:1
III-4		13450	$>T_{разл}$	51	1:0,8

В таблице также для сравнения представлены отношения неорганической к органической части в кремнезёмах, определенные по данным элементного анализа.

Сравнивая кремнезёмы, полученные I и III методами синтеза, можно сделать вывод о том, что в этих частицах ядро является упорядоченным, однако в первом случае доля упорядоченной части значительно меньше, чем в частицах синтезированных III методом синтеза. Частицы, синтезированные II и IV методами синтеза, имеют аморфное кремнезёмное ядро.

3.4. Получение композитов на основе полистирола.

В диссертации была рассмотрена возможность получения полимерных нанокомпозитов в условиях исключаяющих процессы агрегирования частиц наполнителя в полимерной матрице. В качестве наполнителей для матрицы полистирола были выбраны два объекта, отличающиеся поверхностным слоем: кремнезём VI с 2-фенилэтильными группами на периферии и немодифицированный кремнезём II (силиказоль) с гидроксильными группами на периферии.

Нанокомпозит на основе кремнезёма VI и полистирола получали смешением в расплаве при температуре $165^\circ C$. Полученный композит оставался прозрачным при довольно большой весовой доле наполнения в 20 масс.%

Наноконпозиты на основе немодифицированного силиказоля и полистирола получали в растворе тетрагидрофурана. Для предотвращения агрегации проводили быстрое высаживание системы плохим растворителем (гексаном), сушили от оставшегося растворителя и отпрессовали. Полученные наноконпозиты были мутными во всем диапазоне наполнения от 1 до 7 масс. %.

Основная задача исследования свойств образцов заключалась в изучении характера распределения модифицированного кремнезема VI и немодифицированного силиказоля II в полимерной матрице. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), полученные на пластинах из отпрессованных экструдатов, приведены на рис. 15.

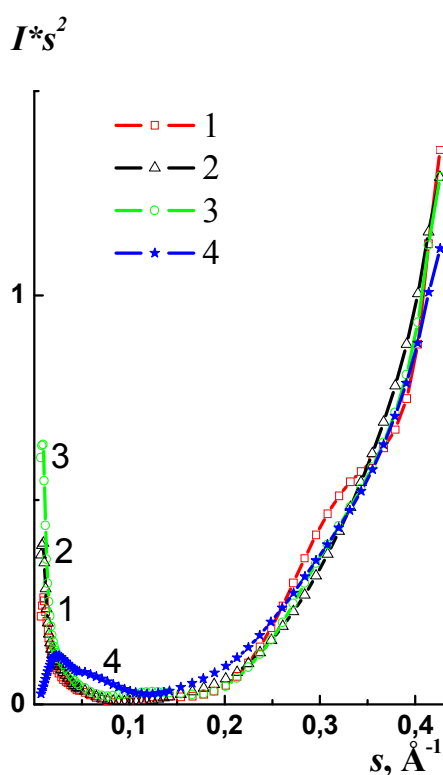


Рис. 15. - Кривые МУРР композитов ПС с наполнителями:
 1 – немодифицированный силиказоль 1%; 2 – немодифицированный силиказоль 3%; 3 – немодифицированный силиказоль 7%
 4 - модифицированный кремнезем VI 20%

Анализ кривых рассеяния позволяет сделать вывод о наличии агрегации немодифицированных силиказолей в полимерной матрице даже при минимальном наполнении в 1 масс. %. Это следует из анализа кривых, т.к. наблюдается высокая интенсивность рассеяния в области малых углов, которая увеличивается при увеличении доли кремнезема от 1 масс. % до 7 масс. % в наноконпозите. В случае модифицированного кремнезема VI такого возрастания интенсивности в области малых углов не происходит, что говорит об отсутствии заметной агрегации нанонаполнителя в полимерной матрице. Таким образом, подход к синтезу частиц с

регулируемыми параметрами позволяет не только управлять свойствами наночастиц, но и процессами получения полимерных нанокомпозитов, не сопровождающихся агрегированием наполнителя.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы кремнеземные частицы на основе а) молекулярного силиказоля; б) сверхразветвленного полиэтоксисилоксана; в) тетраэтоксисилана в кислой среде; г) тетраэтоксисилоксана в щелочной среде. Состав и структура полученных частиц идентифицированы методами ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементного анализа.
2. Исследованы физико-химические свойства наночастиц методами ГПХ, вискозиметрии, ДСР, термомеханики и рентгеновского рассеяния в области больших углов. Показано, что во всех случаях объекты имеют организацию ядро-оболочка, при этом структура ядра во всех случаях различна: аморфная в частицах, синтезированных на основе силиказоля и тетраэтоксисилана в щелочной среде; упорядоченная в частицах на основе тетраэтоксисилана в кислой среде; «промежуточная» на основе полиэтоксисилоксана
3. Для описания поведения нанообъектов предложены модели: макромолекулы и частицы. По мере увеличения размеров ядра и сокращения размеров оболочки, прослежена эволюция системы от макромолекулы к наночастице.
4. Показано, что тип ядра (аморфное – упорядоченное) задается методом синтеза, а морфология наночастицы (соотношение размеров ядра и оболочки) может регулироваться в рамках каждого из методов.
5. Впервые получены нанокомпозиты на основе полистирола с гомогенным распределением гибридных наночастиц в полимерной матрице при степени наполнения до 20 масс. %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Н.В. Воронина, И.Б.Мешков, В.Д.Мякушев, Н.В.Демченко, Т.В.Лаптинская, А.М. Музафаров. Синтез и исследование свойств гибридных наночастиц «неорганическое ядро - органическая оболочка». // Российские нанотехнологии. 2008. т. 5-6. с.127-135

2. А.В. Быстрова, Н.В. Воронина, Н.В. Гаевой, Е.В. Гетманова, О.Б. Горбацевич, Е.В. Егорова, В.М. Мешков, А.Н. Озерин, Е.А. Татарина, А.М. Музафаров. Синтез и управление молекулярными параметрами сверхразветвленных кремнийсодержащих полимеров и полимерных нанокомпозитов на их основе. // Российские нанотехнологии. 2008. т. 5-6. с.46-50
3. I.B. Meshkov, V.V. Kazakova, O.B. Gorbatceovich, N.V. Voronina, V.D. Myakushev, A.M. Muzafarov. MQ-Type Polymers Based on Hyperbranched Polyethoxysiloxane and Molecular Silicasols. // Division of Polymer Chemistry 232nd ACS National Meeting. San Francisco. CA. September 10-14. Polymer Preprints 2006. V. 47(2). P. 1152-1153
4. Н.А. Шумилкина, В.Д. Мякушев, Е.А. Татарина, М.И.Бужин, Н.В. Воронина, Т.В. Лаптинская, М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов, А.М. Музафаров. Синтез и свойства фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. т. 48. №12. С. 1240–1247
5. N.V. Voronina, I. B. Meshkov, A.M. Muzafarov. Hybrid Nanoparticles Inorganic Core-Organic Shell: Synthesis and Characterization. // Book of Abstracts 4th International Conference “Stimuli-Responsive Polymeric Materials (STIPOMAT)”. Lacanau. France. September 21-24. 2008
6. A.M. Muzafarov, N.V. Voronina, E.A. Tatarinova, N.A. Sheremet'eva, I.B. Meshkov. Molecular nanoobjects. The influence of molecular architecture on the behavior in block and in solutions. // 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St-Petersburg. 2-6 June. 2008. L-012
7. A.M. Muzafarov, E.A. Tatarinova, N.A. Shumilkina, A.S. Tereshchenko, N.V. Voronina, V.D. Miakouchev, K.V. Parshina, A.I. Buzin. Comparison properties of the carbosilane dendrimers of different architecture resulted in some specific features of the dendrimers morphology in monolayers and in bulk. // International Dendrimer Symposium 5 (IDS-5). Toulouse. France. 28 August – 1 September 2007. P.-O.60
8. N. Voronina, I. Meshkov, V. Kazakova, A. Muzafarov. Preparation and characterization of modified silica particles. // 3th International Conference “Stimuli-Responsive Polymeric Materials (STIPOMAT)”. Les Diableretz. Switzerland. October 14-17. 2007

9. Н.В. Воронина, И.Б.Мешков, В.В. Казакова, А.М. Музафаров. Получение молекулярных силиказолой и исследование их свойств. // 4-ая Всероссийская Каргинская конференции «Наука о полимерах 21-му веку». Москва МГУ 2007. Сб. тезисов Т.2 с.84
10. Н.В. Воронина, Е.А. Татарина, Г.М. Игнатъева, Т.В. Лаптинская, А.М.Музафаров. Изучение кремнийорганических систем методами гель-проникающей хроматографии, вискозиметрии и динамического светорассеяния. // 23 Симпозиум по реологии 19-24 июня. Валдай. 2006. Материалы конференции с.34