

А.О. ТОНОЯН, А.Э. БАГДАСАРЯН, Л.С. МАНУКЯН, Н.Н. КИРАКОСЯН,
Л.Х. АСРАТЯН, Э.С. ВОСКАНЯН, С.П. ДАВТЯН

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО-КОМПОЗИЦИЙ

Предлагается новый подход получения полимерных нано-композиций, заключающийся в том, что для деагломерации нано-частиц в исходную реакционную среду добавляются поверхностно активные вещества (ПАВ). Показано, что при радикальной полимеризации акриламида (ААм) в присутствии воды добавки ПАВ, деагломерируя нано-частицы, приводят к формированию типичных мицеллярных структур, которые сохраняются и после получения растворенного в воде полиакриламида. Показано также, что структура нано-композиций, полученных на основе нано-добавок FeO, SiO₂ и YBa₂Cu₃O_{7-x} в кристаллическом полиакриламиде, зависит от теплового режима полимеризации (изотермический, фронтальный, адиабатический и сканирующий).

Ключевые слова: полимеризация, нано-композиции, мицеллярные структуры.

Введение. Гибридные или полимерные нано-композиции, проявляя синергизм своих исходных компонентов, отличаются превосходными свойствами: механической прочностью, термостабильностью, термохимической стойкостью, электропроводностью, оптической прозрачностью [1-5] и др. [6-10].

В настоящее время разработаны разные способы получения полимерных нано-композиций, из которых наибольшее распространение нашли:

- золь-гель метод;
- интерколяция полимеров и нано-частиц металлов и их оксидов в слоистые структуры неорганической природы;
- полимеризация различных мономеров в присутствии неорганических нано-добавок.

В литературе существенно больше работ [11-28] по первым двум методам получения нано-композиций различного назначения. Этим методам уделяется большое внимание учеными. Это связано с тем, что при получении полимерных нано-композиций третьим способом возникают технологические сложности, связанные с агломерацией нано-частиц в исходной реакционной среде, нарушением их равномерного распределения по объему полимерной матрицы, что приводит, в конечном итоге, к ухудшению свойств получаемых материалов. С точки зрения моделирования различных свойств получаемых нано-композиций и их практического применения, представляет большой интерес изыскание методов деагломерации мелкодисперсной фазы в соответствующей реакционной среде, выделения необходимых по размерам и однородности фаз и исследования свойств полученных на их основе композиционных материалов. В этой связи признанная несостоятельной теория Оствальда - дисперсионология, предполагающая примат

размеров частиц над всеми остальными свойствами многофазных дисперсных систем, приобретает особую значимость с точки зрения получения композиционных материалов как полимерных, так и любой другой природы. Имеется в виду не игнорирование таких важных процессов, как адсорбция, взаимодействие частиц дисперсного наполнителя и полимерного связующего и, в конце концов, возможность чисто химического взаимодействия между ними, а, при равных условиях, исследование влияния стабилизированных размеров дисперсной фазы порошкообразных добавок на свойства полученных полимерных композиционных материалов. С этой целью интересным является выделение и стабилизация соответствующих фаз с разной степенью дисперсности и исследование влияния размеров дисперсного наполнителя на конечные свойства полученного композиционного материала. Причем немаловажен поэтапный переход от нано-размерных наполнителей, являющихся, по существу, ультрадисперсными, к мезо- и крупнодисперсным фракциям, использование отдельно выделенной фазы в качестве наполнителя и сравнение свойств полученных композиционных полимерных материалов. Естественно, что свойства, придаваемые нано-размерными добавками, такими как светорассеяние, микротвердость, электропроводность, особая кристаллическая структура и др., с увеличением размеров наполнителя будут претерпевать определенные изменения, вплоть до их полного исчезновения и, возможно, появления других.

Данная работа направлена на развитие методов получения полимерных нано-композиций радикальной полимеризацией в присутствии нано-частиц разной природы (FeO , SiO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). При этом особое внимание будет уделено разработке методов деагломерации и равномерного распределения нано-добавок в исходной реакционной среде и в получаемых полимерных нано-композициях. С этой целью будут использованы различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) для разных реакционных сред. Необходимо отметить, что использование ПАВ позволяет также из мелкодисперсных порошков непосредственно в реакционной среде выделить необходимые мезо- и ультрадисперсные фракции седиментацией, т.е. варьированием вязкости, температуры и времени обработки исходной реакционной среды.

1. Экспериментальная часть. Акриламид и пероксид бензоила (ПБ) очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенных растворов этилового спирта. Полимеризацию акриламида под действием ПБ проводили в водных средах с добавками нано-размерных FeO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и SiO_2 в присутствии и в отсутствие поверхностно-активных веществ.

В качестве ПАВ использовали сульфонат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) и алкил сульфонат натрия ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$).

Исходные полимеризационные среды и полученные полимерные композиции исследовались на люминесцентном микроскопе ЛЮАМ-И4 на просвет в поляризованном свете.

2. Обсуждение результатов

2.1. Действие ПАВ на nano-частицы и мелкодисперсные порошки неорганической природы. Для проверки действия ПАВ на процессы деагломерации nano-размерных частиц и определения характера их распределения по объему в исходной реакционной массе и в конечной полимерной матрице проводилась серия опытов без и с добавками ПАВ. В первом случае в среду акриламид-вода добавлялось 10% (массовых от мономера) nano-размерных FeO, которые после длительного перемешивания пробы исследовались на микроскопе ЛЮМАМ. Оказалось, что время и интенсивность перемешивания в отсутствие ПАВ (комнатная температура) не приводят к заметной деагломерации nano-частиц FeO.

На рис.1а для примера приведен снимок одного из образцов для системы¹ акриламид + вода (20%) + инициатор (3%)+ FeO (10%), где четко видно неоднородное распределение nano-частиц FeO по объему исходной реакционной среды.

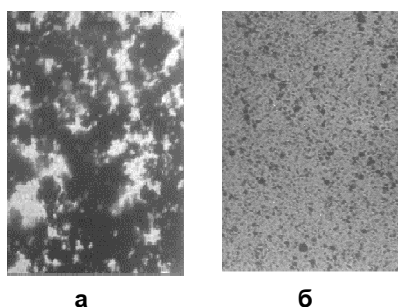


Рис. 1. Исходная реакционная среда без (а) и в присутствии ПАВ (б)

После полимеризации при 60°C агломерированное состояние nano-частиц FeO в полимере практически соответствует исходному. Картина противоположная при добавке в эту же систему 5% ПАВ. Из рис. 1б видно, что наличие в системе ПАВ приводит к формированию неких образований, которые равномерно распределены по объему исходной реакционной среды. Как будет показано в дальнейшем, представленные на рис.1б образования являются типичными мицеллярными структурами, формирование и возникновение которых связано с взаимодействием ПАВ с поверхностью nano-частиц. Полимеризация исходной среды не нарушает заданное распределение.

Далее добавки ПАВ были использованы для выделения из мелкодисперсных неорганических порошков ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, SiO_2 -размерами менее микрон) мезо- или ультрадисперсной фракции методами седиментации. С этой целью в той же системе, кроме nano-частиц FeO, использовали мелкодисперсные порошки пероксидной керамики, оксида кремния и ПАВ в тех же пропорциях. После интенсивного перемешивания реакционные среды отстаивались при 20°C в течение 5-6 часов, далее пробы образцов исследовались на микроскопе. В обоих случаях наблюдаются образования типа рис.1б.

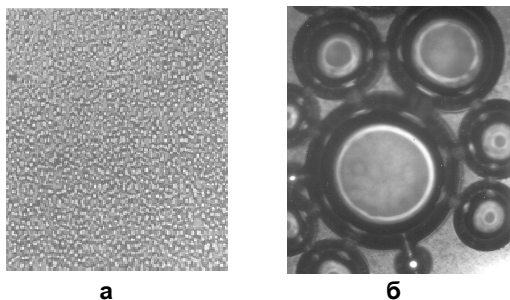


Рис. 2. Текстура исходной реакционной смеси для системы ААм + вода + инициатор + ультрадисперсный $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (а) и та же система при увеличении в 100 раз (б)

Для примера на рис.2а представлен снимок реакционной среды для мелкодисперсного порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученного при том же увеличении, что и данные на рис.1. 100-кратное увеличение наблюдаемых на рис.2а образований показывает, что, действительно, в исходной реакционной среде образуются типичные мицеллярные структуры (рис.2б) с разными средними размерами. Наблюдаемое на рис.2б различие размеров мицелл, по всей вероятности, определяется размерами частиц пероксидной керамики, вокруг которых формируются ядра, а сами частицы мелкодисперсной керамики являются агрегатами мицеллярных образований. С течением времени (из-за естественного осаждения наиболее крупных образований) размеры мицелл уменьшаются, и их распределение становится более равномерным. При этом на скорость седиментации достаточно сильно влияет температура среды. Так, повышение температуры на $5...6^\circ\text{C}$ приводит к быстрому осаждению более крупных мицеллярных образований, что позволяет регулировать и выделять лишь необходимые для дальнейшей полимеризации мезо- или ультрадисперсные фракции добавок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ или SiO_2 . Таким образом, использование ПАВ позволяет не только деагломерировать, но и непосредственно в исходной реакционной среде выделить необходимую фракцию добавок неорганических мелкодисперсных порошков. Далее для полимеризации полученный коллоидный раствор отделялся от осадка простым декантированием, и для увеличения вязкости среды - стабилизации исходной реакционной массы, содержащей частицы нано-размеров, в среду добавлялось 10% полиакриламида от массы мономера. Полученная смесь заполимеризовывалась при температуре $45...50^\circ\text{C}$. Снимки образцов после полимеризации полностью идентичны рис.2б, поэтому здесь не приводятся. Как и в случае добавок нано-частиц FeO , после удаления воды из полимера мицеллярные структуры исчезают, и в поле зрения микроскопа появляются новые образования (рис.3), форма и структура которых зависят от способа полимеризации (рис.3а,б,в,г).

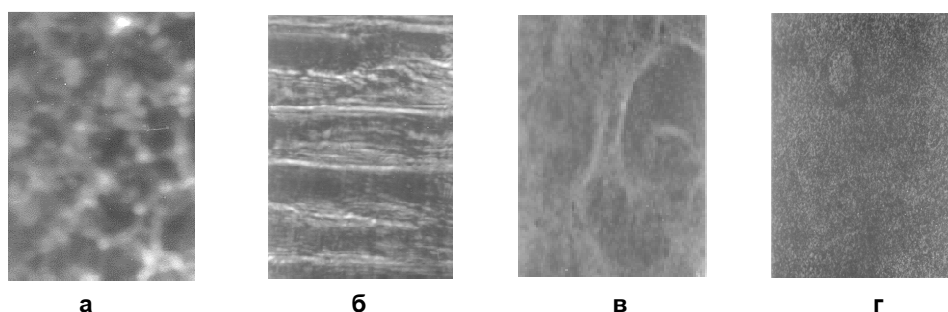


Рис. 3. Влияние способа полимеризации: изотермика (а), фронт (б), адиабатика (в) и сканирующий режим (г) на структуру нано-композиций на основе полиакриламида

Наблюдаются структуры как типа многогранников, напоминающие сотовые (рис.3а), слоистые (рис.3б), так и другие (рис.3в,г). Образования типа многогранников для полимерных нано-композиций с оптическими свойствами, полученные на основе полиметилметакрилата и нано-размерных SiO_2 , были предложены в работе [29]. Интересно отметить, что добавки воды приводят к растворению кристаллического полимера и, независимо от способа получения нано-композиций (рис.3а,б,в,г), к восстановлению мицеллярных структур с размерами, соответствующими размерам исходной реакционной среды. Это говорит как о возможности регулирования размеров наполнителя в получаемых нано-композициях, так и об обратимости данной коллоидной системы мономер + ПАВ + + твердая среда $\rightleftharpoons$ полимер, что позволяет, исходя из свойств обратимых коллоидных систем, в отличие от необратимых, синтезировать нано-композиции с достаточно высоким содержанием ультрадисперсных добавок с заданными размерами.

2.2. Использование ПАВ для синтеза полимер-полимерных нано-композиций. Для синтеза полимер-полимерных нано-композиций были использованы мелкодисперсные порошки полиметилметакрилата (ПММ) и поливинилбутирала (ПВБ). Оказалось, что и в этом случае использование ПАВ позволяет получить коллоидные растворы с мицеллярными образованиями, которые для ПММ и ПВБ представлены на рис.4 а, б соответственно. При этом температурно-временная обработка исходных реакционных сред позволяет из смеси ААм + вода + + инициатор + мелкодисперсные порошки полимера выделить мезо- или ультрадисперсные фракции. Необходимо также добавить, что образование мицеллярных структур, как и прежде, имеет обратимый характер.

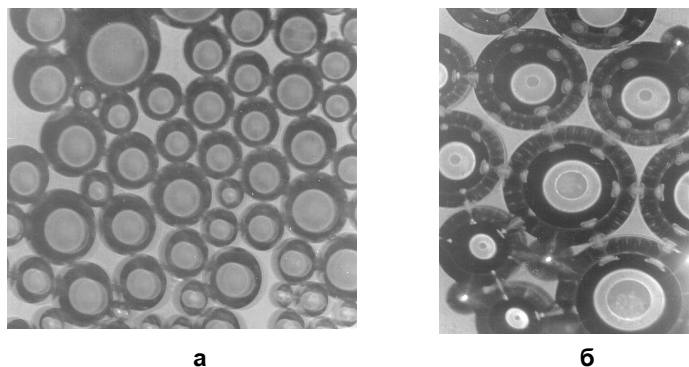


Рис. 4. Мицеллярные структуры для исходной реакционной среды
ААм + вода + инициатор + ультрадисперсный ПММ (а) и ПВБ (б) соответственно

Это указывает на то, что молекулы ПАВ в безводных системах, по всей вероятности, взаимодействуя с поверхностью нано-частиц по типу водородных связей, покрывают их равномерным слоем. Для понимания влияния подобного капсулирования нано-частиц на конечные свойства получаемых нано-композиций необходимо провести комплексное исследование различных свойств синтезируемых материалов, что является предметом наших дальнейших исследований. Однако здесь можно полагать, что выбор ПАВ, по крайней мере, позволит целенаправленно регулировать отдельные свойства синтезируемых полимерных нано- композиций.

Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что использование ПАВ позволяет:

- из мелкодисперсных порошков органической и неорганической природы выделить мезо- или ультрадисперсную фракции;
- получить гибридные полимерные и полимер-полимерные нано-композиции с достаточно равномерным распределением нано-добавок по объему полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nardo N.J.Di.** Nanoscale characterization of Surfaces and Interfaces. VCH. Weinheim,1994.
2. **Ruhre E.M., Evans A.G., Ashby M.F., Hizth J.P.** Metal Ceramic Interfaces, Pergamon Press, Oxford, 1990.
3. **Lemmon J.P., Lerner M.M.** // Chem. Mater.-1994.-V.6.-P.207.
4. **Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J.** // Chem. Mater.-1994.-V.6.- P.1395.
5. **Nicoud J.F.** // Science.-1994.-V.263.-P.636.
6. **Schollhorn R.** // Chem. Mater.-1996.-V.8.-P.1747.
7. **Высоцкий В.В., Ралдугин В.И.** // Коллоид. журн.-1996.- N 98.- С.312.
8. **Зараевский В.Э.** // Докл. АН. -1998.-Т.363.-С.42.
9. **Yoshida M., Lal M., Kumar N.D., Prasad P.N.** // J. Mater. Sci.-1997.-N32.- P.4047.
10. **Yoshiki Chujo and Ryo Tamaki** // MRS Bulletin.- 2001.-V.26.-N5.-P.389.

11. **Mc. Carthy D.W., Mark J.E., Schaefer D.W.** // J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.-1998.-V.36.-P.1167.
12. **Mc. Carthy D.W., Mark J.E., Clarson S.L., Schaefer D.W.** // J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.-1998.-V.36.-P.119.
13. **Голубко Н.В., Яновская М.И., Прутченко С.Г., Оболонкова Е.С.** // Неорг. материалы.-1998.-N34.- С.1115.
14. **Gurran M.D., Gedris T.E., Stiegman A.E.** // Chem. Mater.-1998.-V.10.-P.1604.
15. **Калинин С.В., Лукашин А.В., Томашевич К.В., Кнотько А.В., Никифоров М.П., Стефанович С.Ю., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д.** // Докл. АН.-1999.-Т.364.- С.207.
16. **Brust M., Bethell D., Schiffrin S.J., Hangmuir**, 1998.- N14.- P.5425.
17. **Shanchez C., Alonso B., Chapusot F., Fibot F., Audebert P.** // J. Sol-Gel Sci. technol.-1994.-N.2.- P.161.
18. **Juangvanich N., Mauritz K.A.** // J. Appl. Polym. Sci.-1998.-V.67.-P.1799.
19. **Кострелев Г.В., Митрофанов М.Ю., Грузинская Е.А. и др.** // Журн. прикл. химии.-1999.-N72.-С.488.
20. **Mchorotra V., Giannelis E.P., Ziolo R.F., Rogalskyj P.** // Chem. Mater.- 1992.-V.4.-P.20.
21. **Messersmith P.B., Giannetlis E.P.** // J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.-1995.-V.33.-P.1047.
22. **Hild A., Seguaris J.M., Narres H.D., Schwuger M.** Colloid Surf. A.-1997.- N123.-P.515.
23. **Wang L., Brazis P., Rocci M., Kannowurf C.R., Kanatzidis M.G.** // Chem. Mater.-1998.-V.10.-P.1998.
24. **Sanchez C. and Lebean B.** // MRS Buleten/May 2001.- V.26.-N5.-P.377.
25. **Douglas A. Loy, Cuest Editor** // MRS Buleten/May 2001.- V.26.- N5.- P.364.
26. **Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Martirosian S.A., Mamalis A.G.** // J. of Materials Processing Technology.-2001.-V.108.-P.201.
27. **Давтян С.П., Тоноян А.О., Айрапетян С.М.** // Хим. журн. Армении.- 2002.-Т.55.-N 4.-С.17.
28. **Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р.** // Высокомолек. соедин.- 2001.-Т.43А.-N10.-С.1814.
29. **Clement Sanchez and Benedicte Lebeau** // MRS BULLETIN/MAY 2001.-V.26.-N5.-P.377.

ГИУА.

Материал поступил в редакцию 20.02.2002.

**Ա.Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա.Է. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ,
Ն.Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Լ.Խ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է.Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ս.Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

**ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆԱՆՈ-ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ
ՆՈՐ ՄՈՏԵՑՈՒՄՆԵՐ**

Առաջարկվում է նանո-կոմպոզիցիաների ստացման նոր մոտեցում, հիմնված այն հանգամանքի վրա, որ մակերեսային ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) հավելումները սկզբնական ռեակցիոն միջավայրին, հանգեցնում են նանո-մասնիկների դեագլոմերացման: Ցույց է տրված, որ ակրիլամիդի ռադիկալային պոլիմերացումը ջրային միջավայրերում ՄԱՆ-ի առկայությամբ ուղեկցվում է տիպիկ միցելյար ստրուկտուրաների ձևավորմամբ, որոնք պահպանվում են նաև պոլիմերացումից հետո: Ցույց է տրված նաև, որ FeO , SiO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ նանո-մասնիկների առկայությամբ ստացված նանո-կոմպոզիցիաների ստրուկտուրային կառուցվածքը որոշվում է պոլիմերացման գործընթացի ջերմային ռեժիմներով (իզոթերմային, ճակատային, ադիաբատ և տեսածրվող):

**A.O. TONoyAN, A.E. BAGHDASARYAN, L.S. MANUKYAN,
N.N. KIRAKOSSYAN, L.KH. HASRATYAN, E.S. VOSKANYAN,
S.P. DAVTYAN**

**THE NEW APPROACHES OF POLYMER NANO- COMPOSITIONS
OBTAINMENT**

A new approach of polymer nanocomposites production, where for the deagglomeration of nano-particles in the initial reacting media the surfactants are added, is proposed. It is shown that during the acryl amide radical polymerization in the presence of water the additives of surfactants deagglomerating the nano-particles result in formation of typical micellar structures, which are well preserved even in the water solution of polyacrylamide. It is also shown that the structure of obtained nanocomposites based on polyacrylamide and nano- additives such as FeO , SiO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ depends on the regimes of polymerization (isothermal, frontal, adiabatic, scanning).