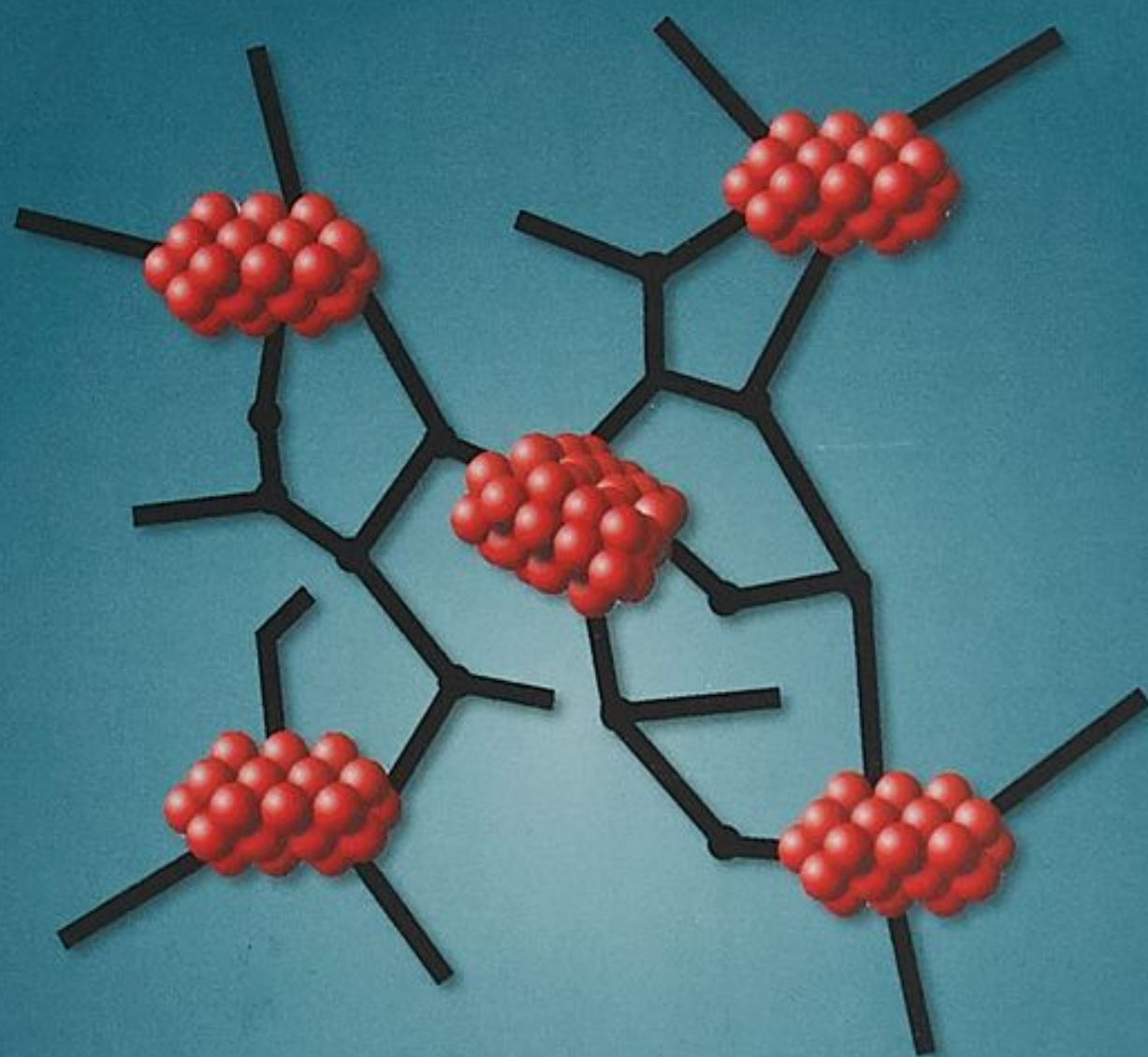


А.Д. Помогайло
Г.И. Джардималиева

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ



НАУКА

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

А.Д. Помогайло
Г.И. Джардималиева

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ



МОСКВА НАУКА 2015

*Светлой памяти
Александра Самуиловича Розенберга
посвящается*

ОТ АВТОРОВ

В XXI в. нанонаука, без сомнения, будет иметь определяющее значение для уровня научного и технического развития; наноструктурированные гибридные органо-неорганические материалы составят базис современных функциональных материалов. Разработки и исследования в этой области поддерживаются главным образом растущим интересом со стороны возможных потребителей и усилиями химиков, физиков, биологов и материаловедов по использованию в полной мере появившейся возможности для создания “умных” материалов, сочетающих лучшее из трех отраслей знания: неорганической и органической химии и биологии.

Цель настоящей книги – помочь современным исследователям ориентироваться в лабиринте огромного фактического материала, накопленного мировым научным сообществом в деле создания нанокompозитов. Понимая априори невыполнимость поставленной цели в полном объеме (“объять необъятное”), авторы сосредоточили усилия на анализе наиболее популярных и чаще всего используемых путей синтеза металлополимерных нанокompозитов. Заранее приносим извинения тем исследователям, чьи прекрасные работы были непреднамеренно пропущены при цитировании (в основном это касается публикаций после 2000 г.).

Мы приносим самую искреннюю благодарность коллегам, которые своими замечаниями помогли нам при написании этой книги: А.А. Терентьеву, Н.В. Чуканову, С.А. Макарушеву, Л.И. Кузуб, Л.М. Богдановой. Большую помощь в технической подготовке рукописи оказала О.В. Никитина, за что авторы весьма ей признательны.

В обсуждении плана создания этой книги принимал активное участие наш коллега доктор химических наук Александр Самуилович Розенберг (1942–2009) – прекрасный ученый и высококвалифицированный экспериментатор. Мы

рассчитывали на его соавторство, однако преждевременный уход помешал этому осуществиться.

Мы полагаем, что книга окажется полезной начинающим исследователям; для этого каждая глава снабжена введением – своеобразным путеводителем по большому массиву научных данных. Надеемся, что книга также вызовет интерес и у специалистов, уже имеющих опыт работы с наночастицами и нанокompозитами. Этому может способствовать большой библиографический материал, приведенный после каждой главы. Все возможные замечания и предложения будут приняты авторами с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Наука о нанокompозитах – классе композиционных материалов, характерная черта которых – нанометровый размер их структурных элементов (частиц металлов, их оксидов, халькогенидов, карбидов, нитридов и др.), возникла в последние десятилетия XX в. на стыке различных областей знаний – физической, органической, коллоидной и полимерной химии, биологии, материаловедения. К этому времени экстенсивные пути развития материаловедения во многом исчерпали себя, уступив место поиску способов улучшения или модифицирования свойств материалов, миниатюризации их структурных элементов. Наряду с постоянным совершенствованием известных композитов, обуславливающих технический и экономический эффект в силу уникального сочетания комплекса свойств, наметились тенденции создания новых материалов, способных к активному взаимодействию с внешними факторами. Такие материалы получили название “интеллектуальных”, “умных”, “мудрых”, “интегральных” и т.п., благодаря способности “ощущать” свое физическое состояние, внешние воздействия и особым образом реагировать на эти “ощущения”. То есть эти материалы оказались способны осуществлять самодиагностику возникновения и развития дефекта, устранять его и стабилизировать свое состояние в критических зонах. Вследствие многообразия свойств “интеллектуальные” материалы могут применяться в различных элементах разных конструкций (например, в ракетно-космической технике – корпуса, обтекатели, отсеки, узлы трения и др.). Их использование позволит контролировать и прогнозировать состояние различных изделий и сооружений в требуемый момент времени даже на труднодоступных участках, что значительно повысит ресурс систем и их надежность [1].

Успехи химии и технологии наноразмерного материаловедения привели к прорывному развитию во многих областях науки и индустрии. Стали понятны общие закономерности формирования наночастиц, методы оптимизации и манипуляции с ними, специфика изготовления изделий на их основе, основные области их применения. Из анализа авторитетных экспертных оценок специалистов следует, что в ближайшие 20 лет 90% современных материалов, применяемых в промышленности, будут заменены новыми, в частности “интеллектуальными”, что позволит создать конструкции и устройства, которые будут определять технический прогресс XXI в.

Выделим три основные преимущества, которыми обладают нанокompозиты по сравнению с обычными композитами: более легкий вес благодаря низкому содержанию наполнителя; низкая стоимость из-за меньшего требуемого количества; улучшенные свойства (включая механические, терми-

ческие, оптические, электрические, барьерные и др.) [2]. При более высоких эксплуатационных характеристиках нанокompозиты позволят получить снижение массы изделий на 30–50%. В заданных условиях эксплуатации и при увеличении нагрузок при одинаковой массе элемента такие материалы обеспечат повышение жесткости на 60–80%, повышение надежности на – 20–25% и увеличение гарантийного срока на 60–70% по сравнению с обычными композитами. Главное преимущество нанокompозитов заключается в том, что их свойства могут быть улучшены без изменения технологических условий, а операции модифицирования, в том числе и поверхности, могут быть достаточно легко встроены в технологический процесс производства. При этом предпочтение отдается способам поверхностной обработки, так как именно характеристики поверхности зачастую определяют уровень свойств изделия в целом [3]. Кроме того, модифицирование поверхности представляется более привлекательным по сравнению со способами изменения объемных характеристик материалов и изделий с экономических позиций. Такой подход позволяет наиболее эффективно использовать комбинацию свойств материала основы и измененного поверхностного слоя, или модификации изделий.

Хотя определения “нанокompозиты”, “наноматериалы”, “нанонаполнители”, используемые для описания материалов, введены сравнительно недавно, материалы такого типа существуют с давних пор. Например, сажа используется как усиливающий наполнитель для резин с 1904 г. Изделие римских мастеров IV в., известное под названием кубка Ликурга, сделано из стекла с суспендированными нанометровыми (~70 нм) частицами золота и серебра (3:7). Кубок обнаруживает необычные свойства дихроизма: в отраженных лучах он имеет зеленую окраску, а в проходящем свете – красную [4]. Недавно было показано, что голубая краска, используемая древними майя, является наноструктурированным гибридным материалом: иглообразные кристаллы палыгорскита (palygorskite) $H_{10}Mg_2Al_2Si_7O_{24} \cdot 4H_2O$ образуют суперрешетку с периодом 1.4 нм и кристаллические наночастицы Mg внедрены в эту матрицу. Красивый голубой цвет возникает только в присутствии наночастиц Mg, молекул индиго и суперрешетки палыгорскита.

Важное значение имеет и размер наночастиц, о чем во многих случаях можно судить по изменению цвета золя. Например, при агрегации систем с фарадеевским красным золем золота, стабилизированным формальдегидом, цвет золь изменяется от красного до синего [5]: красный цвет – размер частиц Au 23.7 ± 0.9 нм, фиолетовый – 24.3 ± 0.7 нм, лиловый – 32.5 ± 1.4 нм, синий – 33.2 ± 2.0 нм.

С 1940 г. наноразмерные частицы SiO_2 нашли крупномасштабное использование во многих изделиях, а с 1960 г. получили применение металлические нанопорошки [6]. В работе [7] показано, что компакты очень малых (~10 нм) кристаллитов обнаруживают уникальные физические свойства, которые могут использоваться в разнообразных инженерных целях.

Термин “нанокompозит” имеет четкое определение: это – продукт сочетания хотя бы двух разнородных материалов с выраженной границей раздела фаз, причем по крайней мере хотя бы один из них должен иметь нанометровые (1–100 нм) размеры не менее чем в одном направлении. Это же относится и к расстояниям между слоями и сетками, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами [8]. Другими словами, полимерный нано-

композит – двухфазный материал, в котором органическая и неорганическая фазы распределены друг в друге на наноуровне. И хотя размерный диапазон структурных элементов частиц в некоторой степени условен, однако он соизмерим с корреляционным радиусом того или иного химического или физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или с зародышами новой фазы и др.); в подобных системах проявляются так называемые размерные эффекты. Сегодня многие материалы могут быть получены в наноразмерном состоянии с использованием высокоэнергетических воздействий, электроотложения, спрей-пиролиза, газофазной, вакуумной и золь-гель техники, гидротермальных и аэрозольных процессов, интеркаляции и мицеллярных темплатов, химических восстановителей и др.

Гибридные органо-неорганические наноструктурированные материалы активно завоевывают свободную нишу между неорганической и полимерной химией и биологией; прогресс в этой области в значительной степени зависит от компетенции материаловедов при разработке современных наноматериалов. Задача состоит не только в том, чтобы создать наноструктуры и знать как можно лучше свойства таких ансамблевых образований, но и в том, чтобы осуществлять и контролировать их сборку в любой форме и их структуру на различных пространственных уровнях. Таким образом, основная идея создания новых иерархически-организованных гибридных материалов заключается в регулировании не только природы, но также и размеров наночастиц, доступности поверхностей раздела нанокомпозита.

Несмотря на обилие методов получения нанокомпозитов, выяснилось, что все многообразие синтетических приемов формирования наноразмерных частиц и их самосборка может быть сведено к двум принципиально различающимся путям: “сверху вниз” (“top-down”) (нисходящий путь) или “снизу вверх” (“bottom-up”) (восходящий). Первый из них состоит во всевозможном измельчении крупных частиц до наноразмерных; второй – в сборке наночастиц из отдельных атомов (или ионов с последующим восстановлением) до наночастиц заданного размера в присутствии полимерной матрицы (либо ее прекурсора). Последний метод, рассмотрению которого и посвящена настоящая монография, благодаря своему разнообразию и потенциальным возможностям получил более широкое распространение. Используя этот метод, исследователь может заранее предсказать характеристики получаемых наночастиц, выбирая состав и свойства исходных компонентов и стабилизирующих агентов, прогнозируя условия зарождения и роста наночастиц на всех стадиях, конструируя требуемые материалы. Свойства, которые могут быть достигнуты в таких материалах, строго зависят от синергизма между органической и неорганической природой компонентов и несомненно задаются нано(микро)структурой и степенью ее организации.

Формирование металлополимерных нанокомпозитов может также осуществляться двумя основными способами: “мокрым” и “сухим”. “Мокрый” способ характеризуется тем, что хотя бы один из компонентов (или хотя бы на одном из этапов многостадийного процесса) применяют в виде раствора или дисперсии в растворителе. “Сухой” способ характеризуется полным исключением растворителя из технологического процесса. Вследствие плохой растворимости компонентов, а в некоторых случаях и их химической

неустойчивости, а также трудностей последующего удаления некоторых растворителей, в том числе и по экологическим соображениям, предпочтение отдается, если это возможно, “сухим” методам получения металлополимерных нанокомпозитов.

Большинство научных разработок фокусируется на синтезе полимерных нанокомпозитов и изучении их физических и механических характеристик, требуемых условиями эксплуатации. Нанокомпозиты на основе термопластов или реактопластов, упрочненных наноразмерными частицами или интеркалированными слоями, являются предметом активных исследований. Нанонаполнители могут в значительном количестве присутствовать в межфазной зоне, обеспечивая прочное взаимодействие за счет сил межатомной связи, силы Ван-дер-Ваальса, химической (металлической связи), в то время как в случае микронных частиц их концентрация в переходном слое существенно ниже. Осуществление химической связи в контакте – активационный процесс термомеханического происхождения, протекающий за счет флуктуаций группировок или отдельных атомов путем твердофазной топохимической реакции. Структура полукристаллической полимерной матрицы зависит не только от предыстории обработки, но также и от присутствия наночастиц, оказывающих влияние на кинетику кристаллизации и конечную морфологию. Для понимания явления упрочнения наночастицами композитов требуются дальнейшие детальные исследования.

Многие области применения нанокомпозитов основаны на свойствах индивидуальных наночастиц (сенсоры, медицинская диагностика, гомогенный катализ и т.д.); вместе с тем имеются важные направления, которые требуют самоорганизованных ансамблей наночастиц (нанoeлектроника, оптоэлектроника, фотоника, гетерогенный катализ и др.). Это же относится и к биоинспирированным стратегиям имитирования (“подражания”) процессов роста в биоминерализации, в создании инновационных мультимасштабных структурированных гибридов (от нано- до метрических размеров), иерархически организованных на уровне структур и функций.

Исторически восстановление ионов металлов до наночастиц связывают с именем М. Фарадея, открывшего в 1857 г. жидкофазное химическое восстановление ионов золота в присутствии желатина [9]. Это открытие не потеряло свое значение до настоящего времени. Другой значительный этап в развитии этого подхода связан с именем Дж. Туркевича [10], впервые осуществившего воспроизводимый синтез наночастиц (20 нм) золота посредством реакции цитратного восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$. Огромный вклад в развитие нанонауки на современном этапе сделан Р. Фейнманом [11].

В целом синтез наночастиц заданного диаметра с практически монодисперсным распределением по размеру и низкой степенью агломерации лимитируется двумя граничными условиями: 1) прецизионным контролем за стадией нуклеации и ростом зародыша; 2) эффективным подавлением процесса агломерации. Базовые идеи включают постадийный механизм нуклеации, роста и агломерации. Важнейшей задачей повышения агрегативной устойчивости высокореактивных наночастиц с сильно развитой поверхностью является их пассивация с помощью разнообразных стабилизаторов. На ранних этапах исследований использовались низкомолекулярные органические соединения (карбоновые кислоты, спирты, амиды и т.п.) и природные полимеры (желатин,

целлюлоза, крахмал, гуммиарабик, агар-агар и др). Новая вса науки о материалах открылась с использованием синтетических полимеров, у которых возможность стерической и электростатической стабилизации определяется тем, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных соединений сопоставимы с радиусом действия сил лондоновского притяжения или превышают его.

Регулирование устойчивости наночастиц полимерными сурфактантами – важнейший раздел современной науки о полимерных коллоидах, изучающей закономерности возникновения дисперсных систем с сильноразвитой межфазной поверхностью, разнообразные поверхностные явления на межфазных границах и адсорбцию макромолекул из жидких сред на твердых поверхностях [12]. При стерической стабилизации наночастицы окружены предохраняющим барьером – сплошным слоем сольватированных полимерных цепей, в результате чего коллоидная система становится неограниченно устойчивой до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. В системах с высокой концентрацией дисперсной фазы вследствие сцепления частиц внутри дисперсионной среды самопроизвольно возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры: лиофобные наноразмерные частицы находятся как бы в паутине защитного полимера. Уже на этой стадии можно учесть основные требования к конструированию и оптимизации металлополимерных нанокомпозитов.

Химическое восстановление ионов металлов в водных или неводных средах в присутствии полимеров, выполняющих роль стабилизирующей матрицы и/или восстанавливающих агентов, является наиболее распространенным методом в стратегии конденсационного синтеза нанокомпозитов. Весьма привлекательными являются методы, когда стабилизирующий полимерный лиганд является одновременно и восстанавливающим агентом. Преимущества такого подхода очевидны: это и замена некоторых токсичных восстановителей, и меньшая затратность, и большая эффективность. Чаще всего для этих целей используют полимеры, молекулы которых содержат большое число различных функциональных групп (полисахариды [13], гуминовые вещества [14], пептиды и т.д.). Перспективны также блок-сополимеры и полимерные сшитые гидрогели, действующие как нанореакторы в синтезе коллоидных наночастиц металлов.

Одним из универсальных конденсационных способов получения наночастиц, стабилизированных оксидными неорганическими или полимерными матрицами, является золь-гель метод, основанный на гидролизе и конденсации алкоксидов металлов, в различных модификациях. Особый интерес представляют материалы, получаемые путем комбинации методов золь-гель химии с аэрозольными или спрей-процессами. В результате сочетания реакций полимеризации и золь-гель синтеза неорганическая фаза, мономеры или звенья полимеров захватываются внутрь оксидной сетки. Такие самоорганизующиеся системы характеризуются сильными межфазными взаимодействиями неорганических и полимерных компонентов и являются удобными препаративными методами получения органо-неорганических нанокомпозитов различных типов. Полимер-неорганические материалы, в которых наночастицы могут быть доведены до размеров 10 нм, отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью. Они уже нашли приме-

нение в качестве разнообразных контактных линз, оптических волноводов, термостойких покрытий, запоминающих и печатающих устройств, химических фильтров, твердых электролитов, биосенсоров, полупроводников, катализаторов всевозможных реакций, в печатной литографии и др. Золь-гель процесс – очень гибкий процесс, отличающийся разнообразием получаемых продуктов; конструирование материалов с требуемыми свойствами происходит уже на стадии их создания. В последние годы особое внимание уделяется композитам на основе гетероэлементной керамики.

В середине XX в. открыты методы получения гибридных нанокомпозитов из растворов полимеров или полимеризацией *in situ* в сочетании с процессами деламинации и эксфолиации (особый тип топохимических реакций). В начале 1990-х годов появился удобный метод получения гибридных нанокомпозитов из ПЭО (полиэтиленоксида) и ММТ (монтмориллонита). Составляющая этого метода – интеркаляционный процесс в расплаве полимера. Формирующиеся продукты представляют интерес как твердофазные электролиты перезаряжаемых литиевых батарей.

Многообещающая промышленная стратегия в этой области сформировалась после того, как группа исследователей компании “Toyota” обнаружила беспрецедентное упрочнение механических свойств полимер-слоистых нанокомпозитов на основе нейлона. Это происходило благодаря необычайно большим поверхностным контактам ингредиентов, высокому аспектному отношению, достигаемому в интеркаляционно/эксфолиационном процессе, и гомогенному диспергированию силикатных пластин в полимерной матрице. С нанокомпозитами такие функциональные материалы связывают как нанометровые (1–5 нм) размеры галерей слоистых силикатов, расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами, так и величины их эксфолиированных фрагментов. Полимер вводится в межслоевое пространство смектита пенетрацией из раствора (расплава) с последующей деламинацией (расслоением) или эксфолиацией (шелушением) с образованием *in situ* минеральных наночастиц, которые индивидуально распределены в полимере. Эксфолиация сопровождается образованием монослоев нанометровой толщины с высокой анизотропией формы. Таким образом, в этом процессе возможно образование трех основных типов гибриднофазных композитов: микрокомпозит с разделенными фазами (материал традиционного типа), интеркалированный (включая флокулированный) нанокомпозит и эксфолиированный нанокомпозит. Интеркаляция органического ингредиента в неорганические материалы, обладающие лимитированным межслоевым пространством, с сохранением их слоистой природы, с одной стороны, превосходный путь конструирования новых органо-неорганических наноансамблей, а с другой – дополнительная возможность для исследования физико-химических свойств таких систем. Нанокомпозиты интеркаляционного типа на основе полиамидов благодаря своим особым свойствам уже нашли применение в качестве конструкционных пламязамедляющих материалов с повышенными барьерными характеристиками, химической стойкостью, пониженной проницаемостью для растворителей. Движущей силой интеркаляционного процесса служит уменьшение свободной энергии в системе: изменение энтальпии происходит за счет межмолекулярных, а энтропии – конфигурационных взаимодействий, причем энтальпия является доминант-

ным фактором. Особое место отводится решеткам “хозяина” с электронной проводимостью (полупроводники на основе слоистых оксидов металлов, их халькогенидов и др.), претерпевающим в процессах интеркаляции редокс-реакции с переносом электрона или иона с существенным изменением физических свойств матрицы “хозяина”.

Типичные методы получения интеркалированных композитов, которые анализируются в настоящей книге, могут быть сведены к полимеризации *in situ* (растворное смешение); смешению в суспензии; латексному компаундированию и к прямому интеркалированию в расплаве полимера (реакторное смешение). Наиболее простые методы интеркаляции полимеров в неорганические структуры – одностадийная эмульсионная или суспензионная полимеризации, межслоевая блочная радикальная поли- и сополимеризация традиционных мономеров в присутствии различных органотфильных минералов. Отдельно рассмотрены ориентационный контроль молекулы-“гостя” в интеркаляционные системы “хозяина”, интерламеллярная каталитическая окислительно-восстановительная полимеризация, интеркаляционная сборка и др. Достаточно подробно рассмотрены архитектура и морфология интеркалированных нанокомпозитов. На сегодня разработано много оригинальных подходов получения нанокомпозитов на основе эпоксидных смол и слоистых силикатов, оптимизирован баланс между скоростями интеркаляции и отверждения. Однако многие проблемы интеркаляционной химии реактопластов еще не решены.

Существенное развитие в настоящее время получили гибридные самособирающиеся нанокомпозиты, формирующиеся в виде мультислоев, реализованы самые разнообразные подходы к послойной сборке. Такая стратегия позволяет получать самые различные комбинации материалов полупроводниковой структуры металл–диэлектрик с наноразмерными узлами и необычными свойствами, чему способствует тесный контакт между компонентами и строгая молекулярная организация. Особое внимание привлекают гибридные нанокомпозиты с периодической наноструктурой полупроводников на основе дихалькогенидов металлов типа MS_2 . Они обладают специфическими оптическими, электрическими и другими свойствами, перспективными для практического их использования в микроэлектронике.

Интеркаляционная химия обладает огромным потенциалом для конструирования гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов, еще далеким от своей реализации, что и определяет столь интенсивное развитие исследований в этом направлении.

Многогранным, удобным и хорошо воспроизводимым методом формирования нанокомпозитов является термолиз подходящих прекурсоров. При определенных условиях этот процесс является экологически чистым и легко контролируемым. Одно из практических направлений пиролиза – утилизация полимерных отходов. Интереснейшее его приложение – получение углеродных наноматериалов, всевозможных керамик, нанокомпозитов со структурой “ядро–оболочка”. Термолиз – сложный процесс, в ходе которого проявляется весь спектр химических превращений полимеров: деструкция, сшивание цепей, превращение функциональных групп, внутримолекулярные перегруппировки. На стадии термолиза в полимеры удобно вводить различные добавки, в том числе и металлосодержащие, которые не только изменяют механизм тер-

молиза, но и приводят к получению целого ряда интересных продуктов. Это же касается и металлосоставляющих прекурсоров (например, металлосодержащих мономеров), в том числе и химически связанных с полимерами, включающими “активные” функциональные фрагменты (карбоксилатные, amino-, амидо-, имино-, нитрило-, окси- и другие группы). Термические превращения таких макромолекулярных металлокомплексов и термолиз, протекающий в сопряженных процессах, лишь начали изучаться. Например, изучена саморегулируемая стабилизация высокодисперсных металлочастиц в системе “металлсодержащий прекурсор–мономер” с последующей полимеризацией и термолитическими превращениями. Такие системы характеризуются общей картиной превращений, состоящей из последовательности трех основных различающихся по температуре макростадий: дегидратация (дессольватация) исходных металломономеров (403–473 К); твердофазная гомо- и сополимеризация дегидратированного металломономера (мономеров) (473–573 К); дефункционализация образовавшегося металлополимера до металлсодержащей фазы и новой полимерной матрицы (температура >523 К).

Кинетика термопревращений металлополимерных систем описывается макрокинетическими уравнениями с учетом механизма реакций (модель разложения) в низко- и высокотемпературной областях (в том числе реакций, сопровождающих горение полимеров, компонентов твердых ракетных топлив, полимерных связующих теплозащиты космических аппаратов и др.). Такие процессы происходят с внешним и внутренним нагревом, в изотермических и неизотермических условиях, в замкнутой или открытой системе. В зависимости от решаемых задач возможны разнообразные методы контроля степени превращения (термогравиметрия, линейный пиролиз, волюмометрия, действие высокоэнергетических излучений, спрей (распылительный) пиролиз, что определяет выбор аппаратуры для экспериментального изучения термолиза. При этом исследуются процессы, протекающие как в самих прекурсорах, так и в заключающих их полимерных матрицах. Значительный интерес представляют формирующиеся при этом монодисперсные магнитные гетероструктуры типа MFe_3O_4 ($M = Ag, Au, Pt, Pd$), полимер-опосредованный термосинтез мультиметаллических сплавов и керамики. Широкое внимание уделяется компьютерному моделированию кинетики формирования наночастиц в ходе твердофазного термолиза для получения нанокомпозитов заранее заданного состава.

Газофазные методы синтеза основаны на гомогенной нуклеации пересыщенного пара и последующем росте частиц при столкновении и конденсации. Пересыщенный пар может генерироваться различными способами в зависимости от химической природы прекурсора, но чаще всего осуществляется нагревом твердого тела. Получение наночастиц металлов и наноструктурированных материалов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц. В зависимости от характера процессов нагрева и охлаждения различают методы пламенного пиролиза, нагрев и испарение в проточных реакторах, методы импульсного лазерного испарения металлов в атмосфере инертного газа и газов-реагентов (O_2, N_2, NH_3, CH_4) с формированием нанокристаллических оксидов, карбидов, нитридов и др. Состав и размер наночастиц можно контролировать, варьируя

давление, состав атмосферы, мощность лазерного импульса, температурный градиент между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

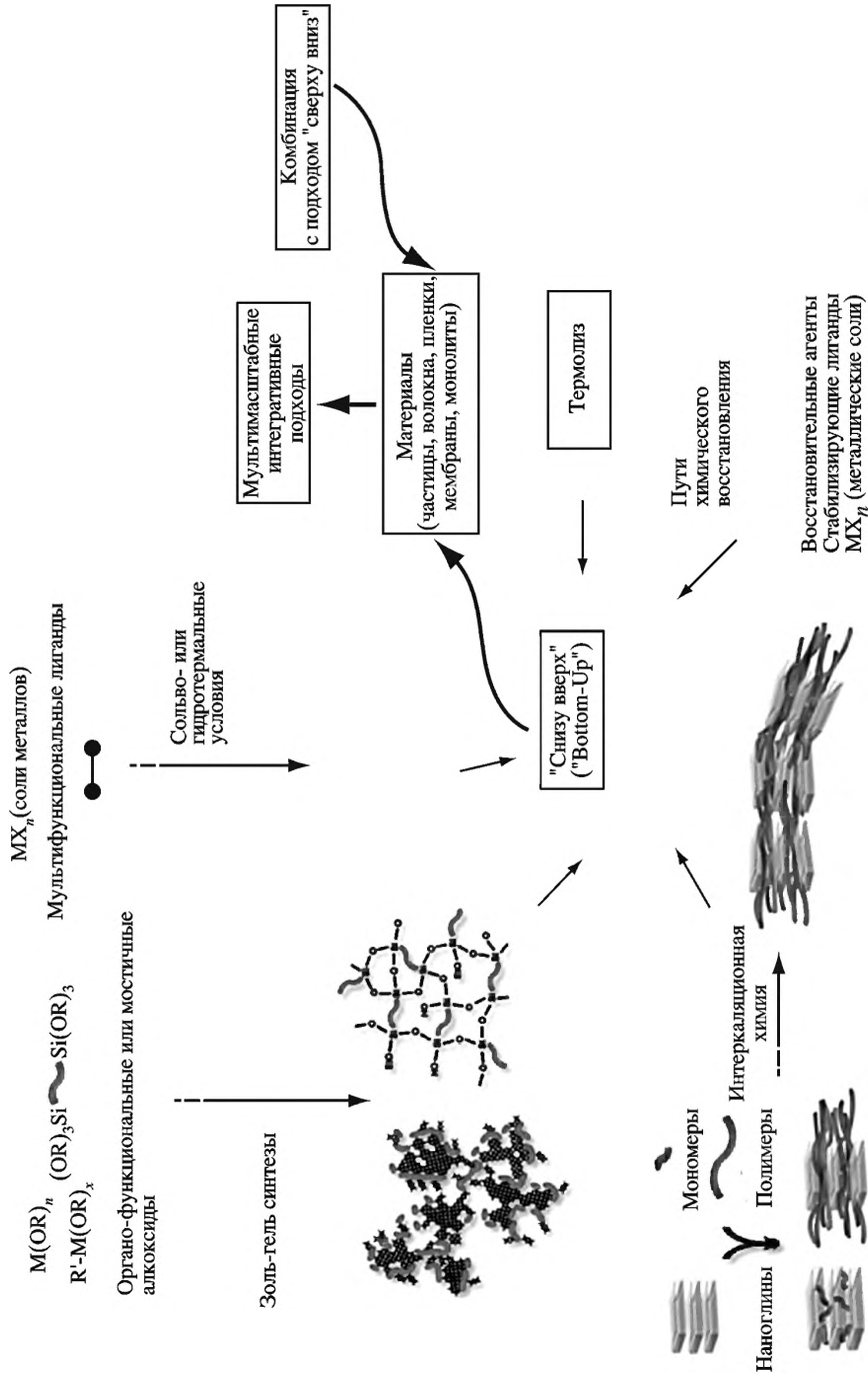
Широко используется метод плазмохимического синтеза, обеспечивающий высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокую производительность. С использованием плазмохимического синтеза получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия. Главные недостатки этого метода – широкое распределение частиц по размерам и большое содержание примесей в порошке.

Основное преимущество фото- и радиационно-химического восстановления заключается в возможности синтеза наночастиц в различных средах, в том числе и в твердых (например, в полимерных матрицах, пленках), и при низких температурах с хорошей воспроизводимостью. Методы получения нанокомпозитов при микроволновом или сонохимическом воздействии отличаются достаточно короткими временами реакций, малыми размерами формирующихся частиц и их узким распределением по размеру. Например, быстрый и равномерный нагрев при микроволновом облучении приводит к эффективному восстановлению наночастиц Au и Pd на поверхности оксидов в присутствии поли(этиленгликоля) и поли(N-винил-2-пирролидона) с гомогенным диспергированием [15].

Таким образом, синтетическая стратегия “снизу вверх” обеспечивает получение гибридных нанокомпозитных материалов, охватывая путь от молекулярных прекурсоров или наностроительных блоков заданной структуры до конечных продуктов в форме частиц, волокон, пленок или монолитов. Дизайн таких материалов может дополняться формированием сложных иерархических структур путем комбинации методов “снизу вверх” с шаблонной технологией или методами “сверху вниз” (рисунок). Сочетание различных подходов создаст безграничные возможности дизайна гибридных архитектур и новых материалов для самых различных областей применения – “умные” мембраны, новые катализаторы и сенсоры, новые поколения фотовольтаических и солнечных батарей, микрооптические и фотонные компоненты и системы, средства доставки лекарств и т.д. [16].

В последние годы при конструировании наноразмерных композитов особое внимание отводится присутствию в них частиц, участвующих в осуществлении различных биологических процессов. Взаимодействие наночастиц с биополимерами играет важнейшую роль в ферментативном катализе, биосорбции, биогидрометаллургии, геобиотехнологии и др. Для этого используются природные или синтетические белки, биоразлагаемые сложные полиэфиры (такие как полимолочная кислота и ее производные), гидроксипатиты, синтетические и натуральные полисахариды (целлюлоза и ее производные), альгинаты, декстраны, гуммиарабик, хитозан и др.

Почти все синтетические и наноматериаловедческие подходы, рассматриваемые в этой книге, в той или иной степени применимы и к созданию биокompозитов. В особой мере важно применение биокompозитов в медицине; это основа прогресса в области диагностики и терапии на клеточном и генном уровнях. Широко развиты биосинтетические методы получения наночастиц



Основные синтетические стратегии получения нанокompозитных материалов по методу "снизу вверх"

как сравнительно простые и эффективные способы синтеза в восстановительных процессах. Так, растительные биомассы и экстракты являются распространенным методом восстановления ионов металлов как в массе, так и при внеклеточном получении нанобиокомпозитов. При этом высокомолекулярные компоненты биомасс одновременно стабилизируют формирующиеся наночастицы. Несмотря на то, что скорости реакций биогенного синтеза, как правило, ниже, чем реакции химического восстановления, их преимущество очевидно: это – простота и минимизация числа технологических циклов, реализация принципов “зеленой” химии на всех стадиях, включая формирование нетоксичных биосовместимых продуктов, пригодных для биомедицинского применения. Процессы с участием бактерий, в отличие от растительных объектов, требуют специальной стадии клеточной культивации, но характеризуются высокой селективностью и молекулярным контролем метаболических стадий, обеспечивающих воспроизводимый синтез наночастиц. Биосорбция ионов металлов микроорганизмами характеризуется достаточно высокими скоростями, а биовосстановление протекает значительно медленнее. Однако методами молекулярной инженерии можно создавать темплаты, обладающие большим сродством к определенному иону металла, например к Au(III). Создание интегрированных материалов на основе биомолекул и неорганических нанообъектов, а также организация этих систем в функциональные устройства составляют основу нанобиотехнологии.

Рассмотренные выше золь-гель технологии позволяют получать биотехнологически важные ферменты, конструкции биосенсоров и ферментные электроды, компоненты биоактивных оптических датчиков, липидные бислойные везикулы, капсулирующие агенты для доставки лекарств, адсорбенты для фармацевтической и косметической промышленности и т.п. Органические полимеры – широко применяемые материалы для замены мягких тканей. Они хотя и не обладают биологической активностью, но чаще всего биотолерантны. При этом умеренные температуры и мягкие условия гидролиза и конденсации–полимеризации мономерных алкоксидов металлов позволяют на стадии получения матрицы захватывать в ловушку белки без их денатурации. Подобные покрытия поверхности имплантов из металлических сплавов способствуют их интеграции в костную ткань и связыванию с ней. Наноконпозиты из биоактивной керамики и рассасывающегося полимерного импланта успешны в регенерации и создании каркасов костной ткани.

Биоактивные материалы на основе кальцийфосфатов (гидроксиапатит и трикальцийфосфат) и стекло/стеклокерамика уже находят клиническое применение в стоматологии и ортопедии. Реконструкция поврежденной ткани, искусственная подложка для роста клеток, локально действующая система доставки лекарственных препаратов с регулируемой кинетикой нагружения и высвобождения – наиболее распространенные области применения бионаноконпозитов.

Кроме того, золь-гель процессы – наиболее распространенные пути формирования строительных бионаноконпозиционных материалов в живой природе – предположительно сходны с полимерным золь-гель синтезом. Многие из них заимствованы из живой природы, где они – составляющая различных

биопроцессов, биосорбции, биоминерализации, конструирования природных композиционных материалов, имеющих гибридную структуру (например, кость, боросиликатные стекла и т.п.). В ходе биоконцентрирования–биоминерализации органическая матрица (темплат) осуществляет контроль за процессами нуклеации, роста и формирования неорганических материалов с совершенной морфологией; на основе этого создается сложная иерархическая структура композитов с необычными формами, химическими и физическими свойствами.

Достаточно интенсивно развивается интеркаляция биоструктур, в том числе и коммерчески доступных, в слоистые материалы с рядом специфических черт. Интеграция наночастиц и биомолекул с уникальными свойствами каждого из объектов, находящихся в одном и том же наноразмерном диапазоне (ферменты, антигены и антитела имеют характерные размеры, аналогичные наночастицам 2–20 нм), приводит к образованию структурно-совместимых материалов. Одно из интересных подобных направлений – получение биodeградируемых “зеленых” нанобиокомпозитов в варианте усиления полимерной матрицы каркаса при конструировании ткани, терапии перидонтальных костных дефектов, доставки лекарств и др. Например, в межплоскостное расстояние ММТ могут проникать только определенные полимеры (например, линейный полимер амилоза в отличие от огромных глобул разветвленного амилопектина); галерейное пространство представляет возможность большим молекулам крахмала диффундировать между слоями и таким образом промотирует межфазные взаимодействия и более интенсивные упрочняющие эффекты. Такие нанокомпозиты нужны в медицине (лекарства), генной инженерии (ДНК, РНК), биотехнологии, пищевой промышленности. Антимикробные свойства модифицированных глины способствуют разрушению бактериальных клеточных мембран, подавляя их метаболическую активность, что со временем вызывает распад (лизис) клеток бактерии. Синтетические нанометровые апатитовые кристаллы проявляют повышенное физиологическое сродство к тканям “хозяина” или биологическую активность, улучшая совместимость материалов за счет их химического и структурного подобия. Особое место отводится разработке магнитоуправляемых лекарственных препаратов химиотерапевтического, диагностического и гипертермического действия. Гибридные суперпарамагнитные нанокомпозиты используются в МРТ для локализации и диагностики мозгового и сердечного инфаркта, повреждений печени или опухолей, в которых наночастицы аккумулируются в высокой концентрации, в фотодинамической активности. Последняя представляет собой способ лечения, использующий совместное воздействие трех компонентов: света, фотосенсибилизатора и кислорода. Способ основан на том, что некоторые вещества, например порфирины, способны накапливаться в опухоли. Использование гибридных наночастиц и нанокомпозитов в биокаталитических процессах – одно из магистральных направлений нанотехнологий.

Таким образом, создание и применение металлополимерных гибридных нанокомпозитов объединяет практически все области естествознания и материаловедения. Цель настоящей книги – обзор достижений и проблем науки о нанокомпозитах.

Литература

1. *Njuguna J., Pielichowski K.* // Adv. Eng. Mater. 2003. Vol. 5. P. 769; Vol. 6. P. 193.
2. *Donnet J.B.* // Compos. Sci. Technol. 2003. Vol. 63. P. 1085.
3. *Zhang X., Huang Y., Wang T., Liu L.* // Compos. Appl. Sci. Manuf. 2007. Vol. 38. P. 936.
4. *Lambert J.B.* Traces of the past: Unravelling the secrets of archaeology through chemistry. Addison-Wexcley: Helixbooks, 1997.
5. *Zigmondi R.* // Anorg. Z. Chem. 1917. Vol. 99. P. 105.
6. *Kubo R.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1962. Vol. 17. P. 975.
7. *Gleiter H.* // Prog. Mat. Sci. 1989. Vol. 33. P. 223.
8. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
9. *Faraday M.* // Phyllos. Trans. Trans. R. Soc. (London), 1857. Vol. 147. P. 145.
10. *Turkevich P.C., Stevenson P.C.* // J. Hiller. Discus. Faraday Soc. 1951. Vol. 11. P. 55.
11. *Feynman R.* // Eng. Sci. 1960. Vol. 23. P. 22.
12. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок: Поверхностные силы. М.: Наука, 1986.
13. *Murphy C.J.* // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 2173.
14. *Жоробекова Ш.* Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987.
15. *Glaspell G., Fuoco L., El-Shall M.S.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 17350.
16. *Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 696.

Глава 1

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ КАК КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ

Введение

Не будет преувеличением сказать, что именно с разработкой методов синтеза наночастиц связаны основные вехи развития науки о наноматериалах [1]. Это, прежде всего, открытие углеродных нанотрубок [2], синтез высокоорганизованных квантовых точек [3] и контролируемая морфология их нанокристаллов [4]. Новые области применения и уникальные свойства материалов определяются в первую очередь возможностью контроля размера и формы частиц в нанометровом масштабе, а не только изменением их состава [5]. Сегодня существует огромная коллекция наночастиц, охватывающая широкий спектр составов, структур, размеров, полученных в том числе и синтетическими методами. К успешно развиваемым подходам можно отнести и синтезы из газовой фазы для получения одномерных структур [6, 7]. Весьма обширны растворные методы, включающие такие подходы, как соосаждение, золь-гель синтезы, микроэмульсионные способы, гидротермические и сольвотермические процессы, темплатные синтезы и др. [8–12].

Жидкофазные способы получения наночастиц также позволяют эффективно контролировать размеры и морфологию частиц [13–19]. Сюда относятся и многие процессы восстановления ионов металлов, широко используемые в синтезе коллоидов металлов [20–22].

1.1. Основные представления о формировании наночастиц при химическом восстановлении

Современные представления о формировании наночастиц базируются на принципах, предложенных Дж. Туркевичем, и включают постадийный механизм нуклеации, роста и агломерации [23]. Физико-химические основы таких процессов детально рассмотрены в монографии [24]. В целом синтез наночастиц заданного диаметра с практически монодисперсным распределением по размеру и низкой степенью агломерации лимитируется двумя граничными условиями: 1) прецизионным контролем за стадией нуклеации и ростом зародыша; эффективным подавлением процесса агломерации [13, 25–27].

Согласно модели Ла-Мера [28], нуклеация является эндотермическим процессом. Разрыв связей в исходном соединении, удаление сольватной оболочки требуют затрат энергии. В то же время процессы роста зародышей и агломерации, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии системы за счет энергии связи решетки, являются экзотермическими процессами, т.е. формирование блочного твердого тела энергетически более выгодно по сравнению с состоянием вещества в виде наночастиц с большой поверхно-

стью, ненасыщенностью связей, незаполненностью координационных мест. Кратко рассмотрим эти стадии.

Нуклеация. В типичном химическом синтезе наночастиц соединение металл–прекурсор восстанавливается с образованием нульвалентных атомов металла – строительных блоков наночастиц. В ходе быстрого восстановления концентрация атомов достигает точки пересыщения, после чего наблюдается спонтанная гомогенная нуклеация, которая характеризуется высоким энергетическим барьером (рис. 1.1). По мере снижения степени пересыщения нуклеация прекращается, а сформировавшиеся зародыши продолжают расти.

Вследствие короткой продолжительности этапа нуклеации образующиеся наночастицы имеют узкое распределение по размерам. При высоком пересыщении возможен дополнительный механизм уменьшения дисперсии частиц [29, 30]. Концепция “взрывной нуклеации” [28] заключается в индуцировании отдельного процесса зародышеобразования и исключении дополнительной нуклеации на дальнейшей стадии роста. В качестве синтетической стратегии этот метод часто называют “разделение нуклеации и роста” [30, 31].

Термодинамическая модель гомогенной нуклеации детально рассмотрена в работе [32]. Свободная энергия Гиббса образования сферических кристаллов (ΔG) с радиусом r из раствора с пересыщением S определяется уравнением

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v, \quad (1.1)$$

где γ – поверхностная свободная энергия единицы площади; ΔG_v – изменение свободной энергии между мономером в растворе и элементарным объемом блочного кристалла ($\Delta G_v = -RT \ln S / V_m$, V_m – молярный объем блочного кристалла). Величина r , при которой ΔG является максимальной, называется критическим радиусом r_c . Это минимальный радиус зародыша, который может расти спонтанно в пересыщенном растворе.

При $d\Delta G/dr = 0$

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S}. \quad (1.2)$$

Из уравнения (1.2) вытекает одно из необходимых условий для пересыщения при гомогенной нуклеации. Величина S должна быть достаточно высокой, чтобы критический радиус r_c был меньше, чем размер эмбриона кристалла, из которого образуется зародыш в ходе процесса гомогенной

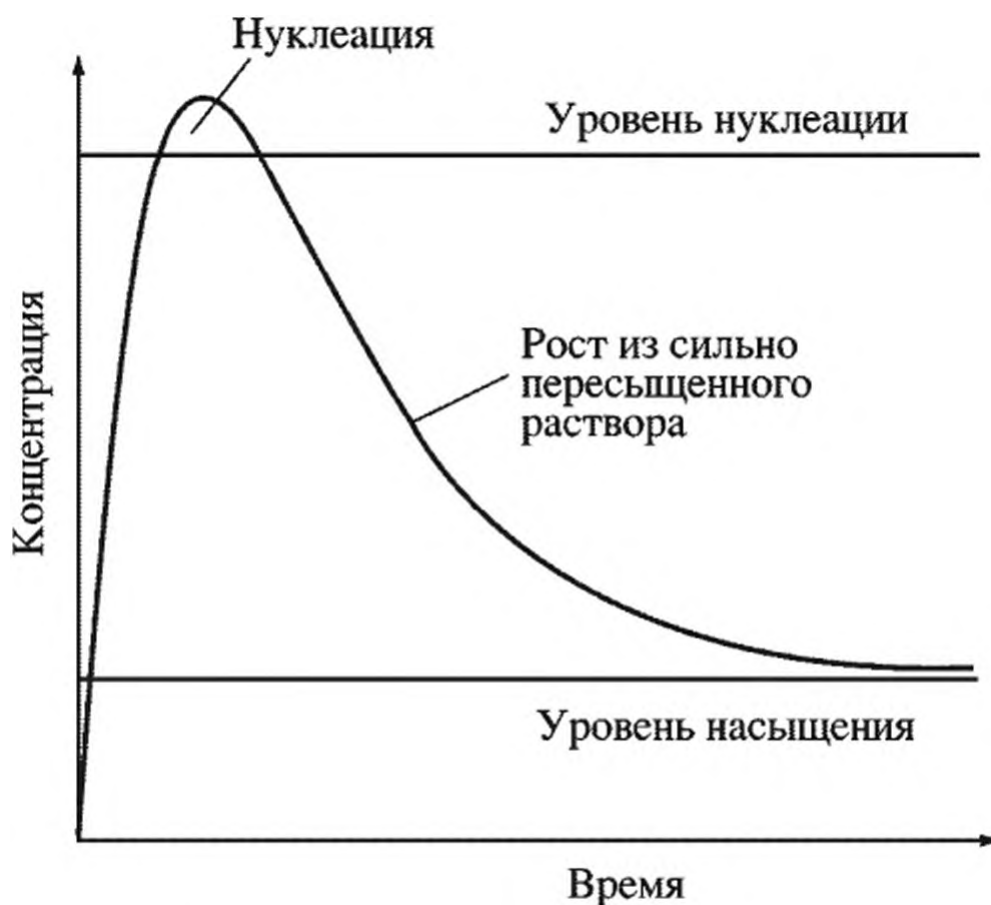


Рис. 1.1. Диаграмма изменения концентрации предшественника в ходе роста наночастиц

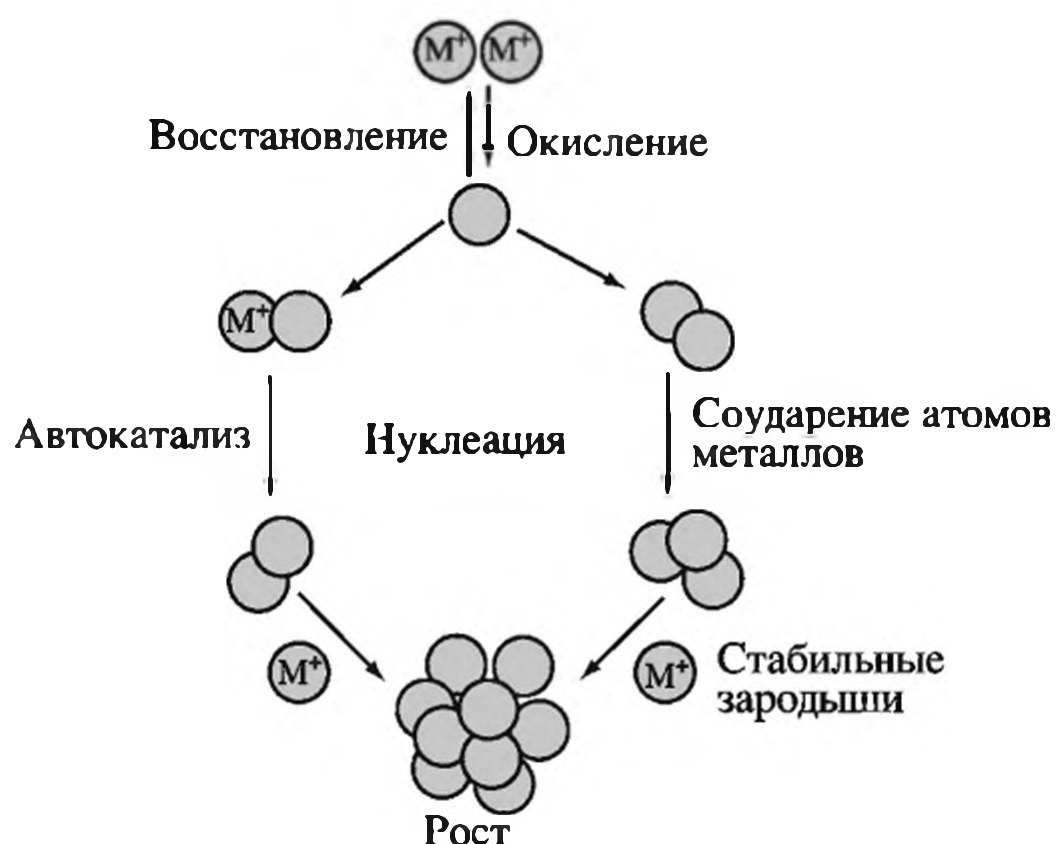
нуклеации. В свою очередь, размер таких эмбрионов должен быть меньше 1 нм, что сопоставимо с размерами неорганических молекулярных кристаллов.

Комбинируя (1.1) и (1.2), можно получить уравнение для критической свободной энергии ΔG_c , необходимой для формирования стабильных зародышей:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^3} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT\ln S)^2}. \quad (1.3)$$

Для реакций восстановления важным моментом также является вопрос о том, какие частицы – восстановленные или невосстановленные – агрегируются в зародыши, а затем растут до наночастицы. На примере формирования $Pt^{II}-Pt^I$ и Pt^I-Pt^I димеров из продуктов гидролиза $[PtCl_4]^{2-}$ – типичного прекурсора синтеза Pt нанокристаллов – показано [33, 34], что соединение прекурсора может напрямую, без восстановления до нульвалентного состояния, переходить в зародышевую форму или присоединяться к растущему нанокристаллу. Методом молекулярной динамики показано, что димеры и тримеры имеют большее сродство к электрону, чем исходный прекурсор. Полагают, что на пути к кластерам и зародышам восстановление будет проходить предпочтительно путем перехода электрона от восстановителя к димерным и тримерным интермедиям [35]. При этом присоединение комплексов к кластеру или соответствующее удаление лиганда из кластера может сильно ускорять рост нанокристалла металла. Такое ускорение обычно рассматривают как автокаталитический процесс, который наблюдается для многих систем (рис. 1.2) [25–27, 36–38].

Необходимо отметить, что рассмотренный выше механизм предпочтителен при определенных экспериментальных условиях, например, когда используются восстанавливающие агенты средней силы и (или) высокая концентрация прекурсора. При этом восстановление прекурсора до атомарного состояния не является критическим. Поверхность кластера или нанокристалла окружается положительно заряженными ионами металла, координированными с молекулами лигандов или растворителя.



Восстановлению также может предшествовать образование комплекса с восстанавливающим агентом. Например, характеристическая полоса в UV-Vis спектре двухвалентной меди в $Cu(II)$ -поливинилпирролидоне исчезает при добавлении гидразингидрата [39], а вместо нее появляется полоса поглощения в области 700 нм, указывающая на формирование комплекса $Cu[(N_2H_4)_2]^{2+}$ (рис. 1.3) [40].

Таким образом, неустойчивые малые кластеры атомов или ионов, образующиеся на начальном этапе восстановления

Рис. 1.2. Механизм зарождения и роста наночастиц

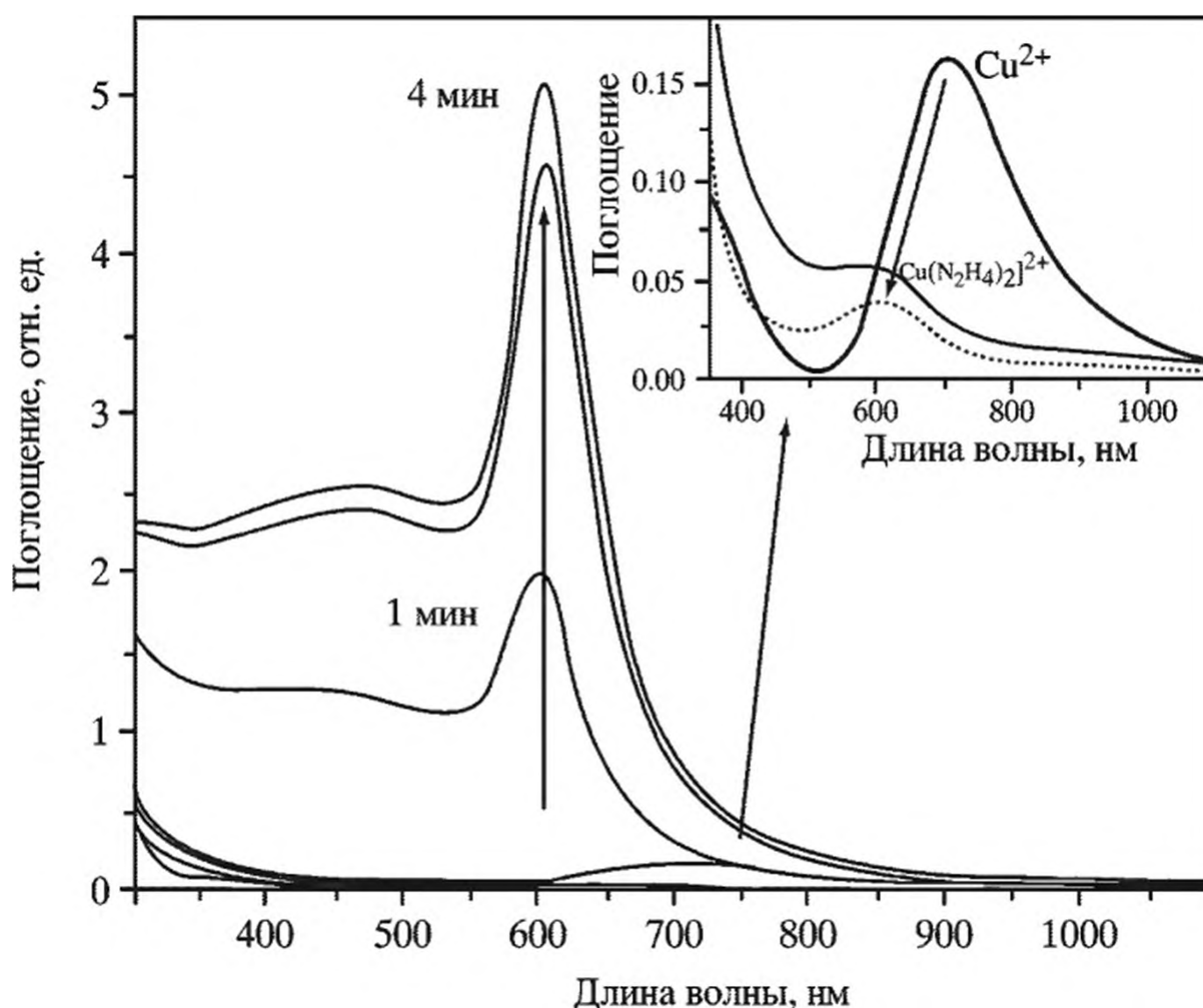
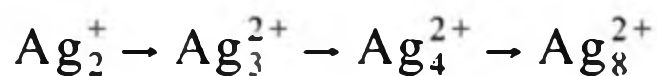


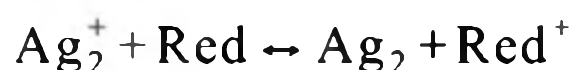
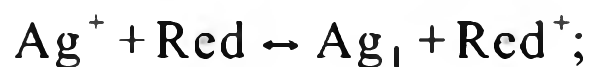
Рис. 1.3. Изменения в спектре УФ-видимого – ближнего ИК-диапазона в ходе формирования Cu коллоида при восстановлении Cu^{2+} -ионов гидразином в ДМФА при 60 °С. На врезке: эволюция полосы поглощения Cu^{2+} при добавлении гидразин гидрата при 40 °С

являются источниками формирования наночастиц металлов. Для их изучения чаще всего используются методы импульсного радиолиза [41], электроспрей¹ масс-спектрометрия [42, 43], электроспрей фотоэлектронная спектроскопия [44], абсорбционные и эмиссионные спектроскопические методы.

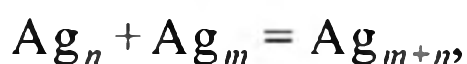
Многими исследовательскими группами продемонстрировано, что кластеры Ag обнаруживают отличительные оптические спектры в зависимости от числа атомов Ag, содержащихся в них [41, 45–47]. Возникающие в ходе восстановления атомы Ag^0 последовательно претерпевают ряд превращений с формированием кластеров [48–52]:



или



.....



где Red – восстанавливающий агент.

¹ Электроспрей, или ионизация распылением в электрическом поле (ESI, electrospray ionization), – метод, применяемый в масс-спектрометрии для получения ионов в газовой фазе из раствора.

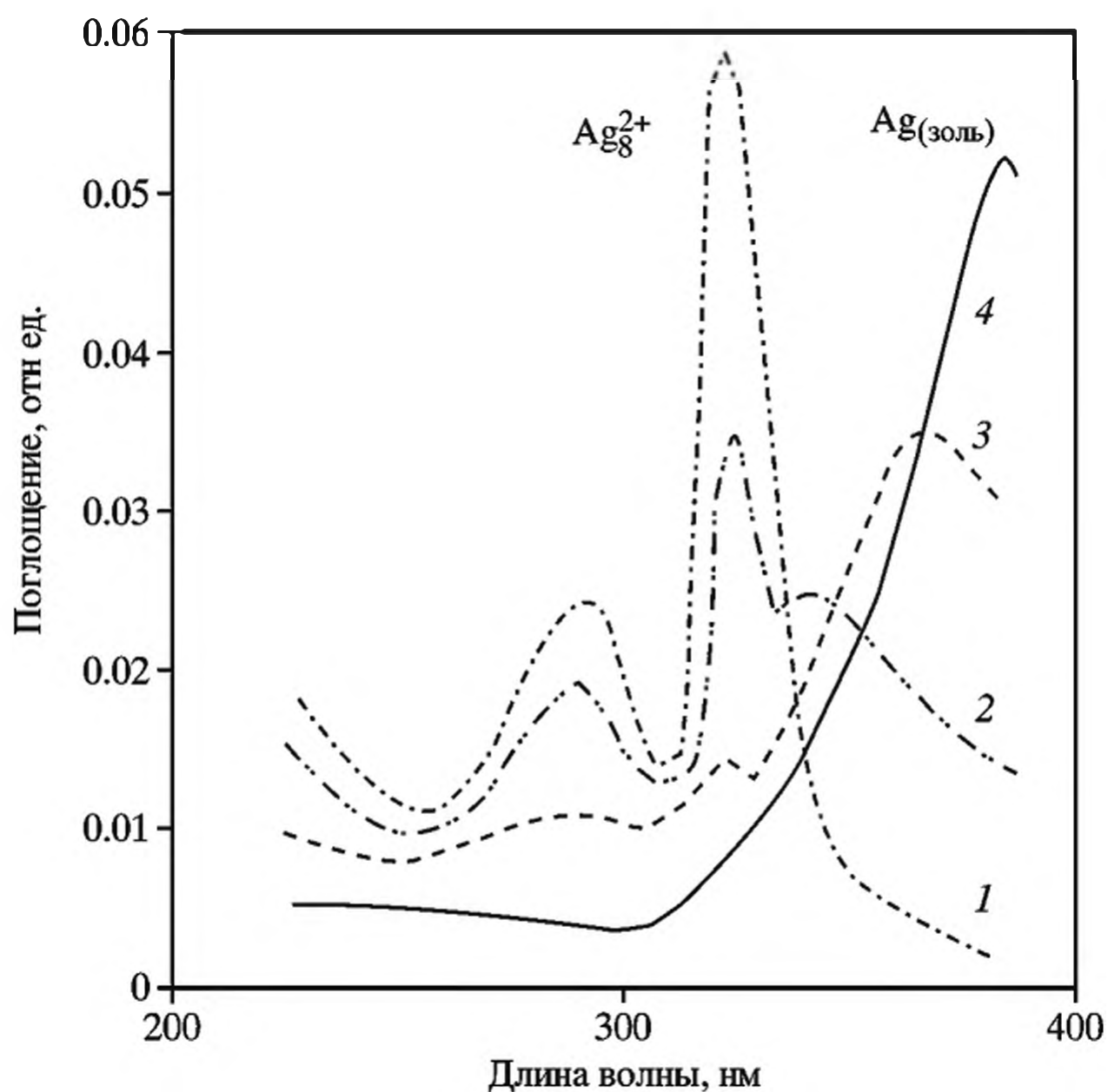


Рис. 1.4. Спектры поглощения раствора соли серебра после воздействия электронного импульса (трансформация кластеров Ag_8^{2+} в золь серебра)

Параметры эксперимента: раствор $1 \cdot 10^{-4}$ М AgClO_4 + 0.1 М изопропилового спирта; продолжительность облучения – 6 с (1); 1 мин (2); 5 мин (3); 15 мин (4)

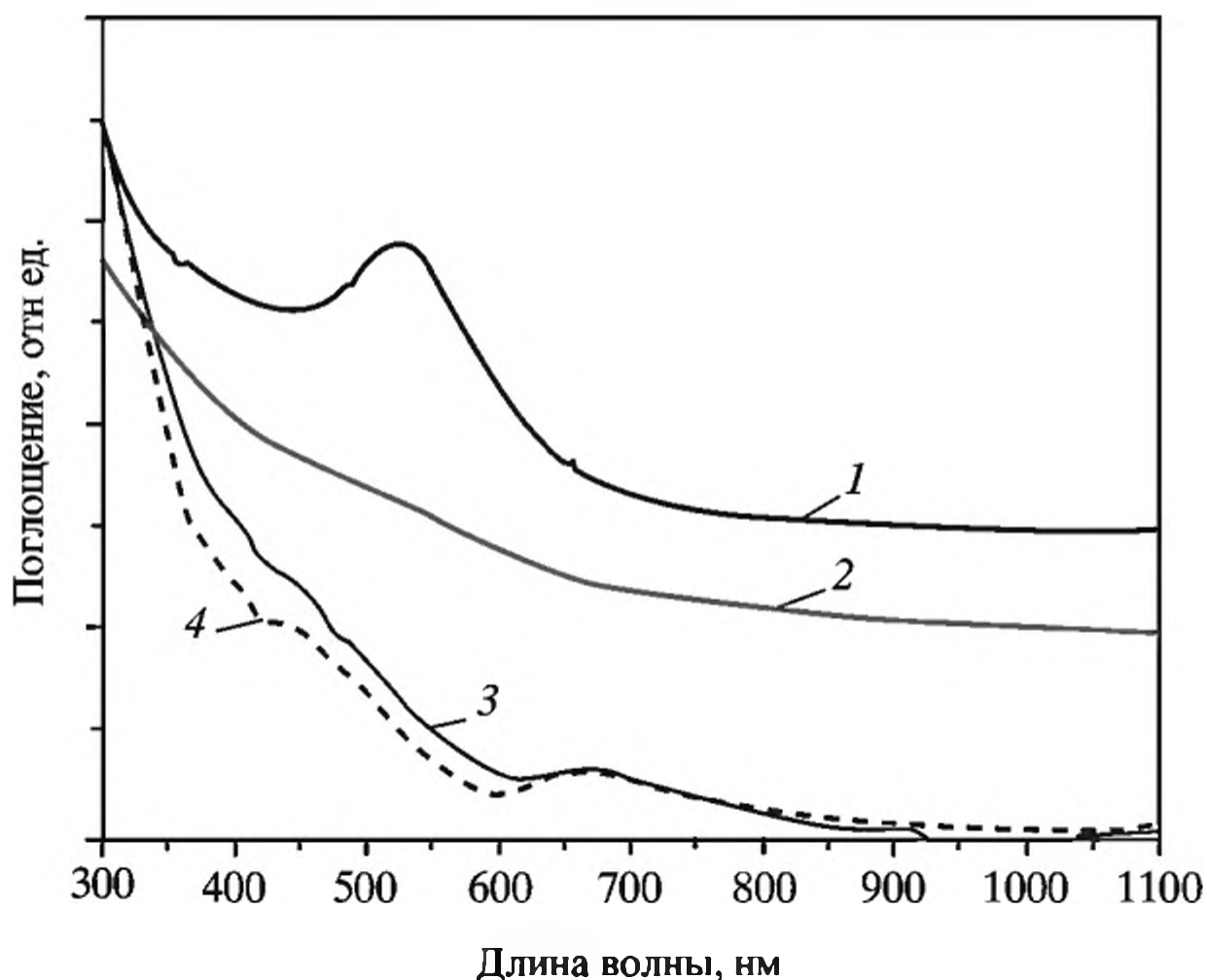


Рис. 1.5. УФ-спектр наночастиц Au различных размеров

Фракции наночастиц Au: 1 – фракция 1 (первый осадок, заново растворенный в воде, размер частиц ~4 нм); 2 – фракция 2 (второй осадок, размер частиц ~2 нм); 3 – фракция 3 (маточный раствор). Для сравнения приведен спектр $\text{Au}_{25}(\text{глютатин})_{18}$ (4)

Частицы Ag_1 и кластеры, состоящие из небольшого числа атомов, нестабильны (редокс-потенциал атомарного серебра составляет $E_{\text{Ag}_1/\text{Ag}^+}^0 = -1.8 \text{ В}$ [53] вместо $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = +0.799 \text{ В}$ для металлического серебра). По мере укрупнения металлических кластеров их стабильность растет. Например, кластер Ag_8^{2+} оказывается достаточно устойчивым, время его жизни измеряется десятками минут. Оптическая полоса, соответствующая этому кластеру [41] в спектре поглощения, отличается от полос, характерных для атомов Ag (360 нм) и Ag_2^+ димеров (310 нм) и исчезает при трансформации кластера Ag_8^{2+} в золь серебра (рис. 1.4).

Теоретическими расчетами и экспериментально показано [54], что критическим размером для кластеров золота является 2 нм (теоретический расчет – 1.7 нм). Для такого размера частиц не наблюдается мода коллективного плазмонного резонанса (рис. 1.5), т.е. кластеры $\text{Au}_{25}(\text{глютатион})_{18}$ подобно молекулярным системам обнаруживают одноэлектронные адсорбционные пики, в то время как наночастицы размером 4 нм являются плазмонными. Переход частиц из кластерного состояния в ГЦК (FCC) кристаллическое состояние происходит при размерах около 2 нм. Можно предположить, что аналогичные типы кластеров могут включаться как интермедиаты в ходе формирования зародышей металлической фазы, основными отличительными признаками которых является наличие физической поверхности раздела и способность к восстановлению сорбированных ионов металла, т.е. способность зародышей к росту.

Рост. Как только образуется зародыш, он начинает расти за счет присоединения атомов. Теоретическое рассмотрение модели “диффузионного роста” (цит. по [32]) показало, что скорость роста частиц обратно пропорциональна их радиусу, поскольку число атомов, диффундирующих к поверхности частицы, увеличивается пропорционально квадрату радиуса, а объем частицы – третьей степени ее радиуса. Исходя из этого, можно показать, что для ансамбля сферических частиц изменение распределения радиуса σ^2 уменьшается в ходе роста:

$$\frac{d(\sigma)^2}{dt} = 2V_m D(C_{bulk} - C_s) \left[1 - \bar{r} \left(\overline{\frac{1}{r}} \right) \right], \quad (1.4)$$

где \bar{r} и $(\overline{1/r})$ – средние значения величин r и $1/r$ соответственно; C_{bulk} , C_s – концентрация в растворе и на поверхности частицы соответственно.

Другими словами, распределение частиц по размеру сужается независимо от начального распределения, пока все частицы растут и не возникает дополнительная нуклеация. Этот саморегулирующий механизм распределения размера часто называют “фокусирующим эффектом” [30].

В целом рост частицы контролируется конкуренцией двух процессов: уменьшением свободной объемной энергии, что способствует ее росту, и увеличением поверхностной энергии, сопровождающей растворение частиц. Исходя из кинетики процесса роста и ее зависимости от размера частицы, можно получить эффект, противоположный “фокусирующему”: чем меньше радиус частицы, тем труднее ей расти, но легче растворяться из-за более высокого химического потенциала. По результатам теоретических исследований и численного моделирования [55, 56] сформулированы два меха-

низма контроля распределения частиц по размерам: 1) “фокусирующий эффект” – кинетически управляемый процесс, когда процесс роста является диффузионно-контролируемым и степень пересыщения достаточно высока; 2) оствальдовское созревание, которое возникает при низкой степени пересыщения.

При оствальдовском созревании не все частицы сохраняют способность к росту, и те, чьи радиусы меньше критического r_c , растворяются, а концентрация частиц медленно падает. Атомы, образовавшиеся при растворении, диффундируют к более крупным частицам и осаждаются на их поверхности. В целом оствальдовское созревание расширяет стандартное отклонение распределения размера частиц, т.е. приводит к повышению полидисперсности, при этом также увеличивается средний размер наночастиц.

Напротив, в условиях избытка стабилизирующих лигандов – так называемое дигестивное созревание (*digestive ripening*), рост наночастиц сопровождается сужением распределения по размеру. Монокристаллические наночастицы Ag подвергались такому созреванию в присутствии додсциламина, размер наночастиц при этом уменьшался с 12.4 ± 5.1 до 6.1 ± 0.5 нм [57]. В зависимости от природы лиганда размеры частиц могут не только уменьшаться, но и увеличиваться, а конечный размер, как отмечалось выше, определяется динамическим соотношением скоростей растворения атомов металла из наночастиц определенного размера и их пересадки на частицы другого размера [58, 59].

Существует несколько синтетических способов разделения процессов нуклеации и роста. В способе “затравка–опосредованный рост” нуклеация физически отделяется от роста посредством использования заранее полученных нанокристаллов в качестве затравки зародыша. Фактически здесь гетерогенная нуклеация подавляет образование дополнительных зародышей, имеющее место при гомогенной нуклеации. Презародыши вводятся в реакционную среду и при добавлении прекурсора происходит осаждение формирующихся атомов на поверхности имеющегося зародыша. При этом концентрация прекурсора сохраняется достаточно низкой, для того чтобы предотвратить гомогенную нуклеацию. По этой стратегии возможно получение гомогенных частиц [60–62] и гетерогенных структур типа ядро–оболочка [63, 64]. Рассматриваемый метод позволяет тонко регулировать размер частиц, однако при этом необходимым условием является монодисперсность исходных затравочных частиц. В некоторых случаях роль таких частиц могут выполнять *in situ* формирующиеся комплексы прекурсоров. Полагают, например, что в синтезе наночастиц Mn_3O_4 сонохимическим способом (см. раздел 2.4) основной вклад в нуклеацию вносит $MnCl_2$, в то время как более активным в процессе роста является молекулярный комплекс $MnCl_2$ -этаноламин, образующийся в ходе реакции [65].

Метод горячей инъекции [3, 66–69] реализует гомогенную нуклеацию. При быстром добавлении избытка прекурсора в горячий раствор сурфактанта развивается взрывная нуклеация. В ходе нуклеации концентрация атомов в растворе резко уменьшается и скорость нуклеации падает.

Численное моделирование гомогенной нуклеации [32] в процессе “горячей инъекции” с учетом количества зародышей, образующихся на каждом

Рис. 1.6. Данные численного расчета нуклеации и роста нанокристаллов: концентрация частиц (1) и пересыщение (2) как функции времени

Параметры расчета: $S = 100$, $T = 523$ К, $\gamma = 0.11$ Дж/м², $A = 10^7$ с⁻¹, $D = 10^{-15}$ м² с⁻¹, $\Delta t = 10^{-2}$ с

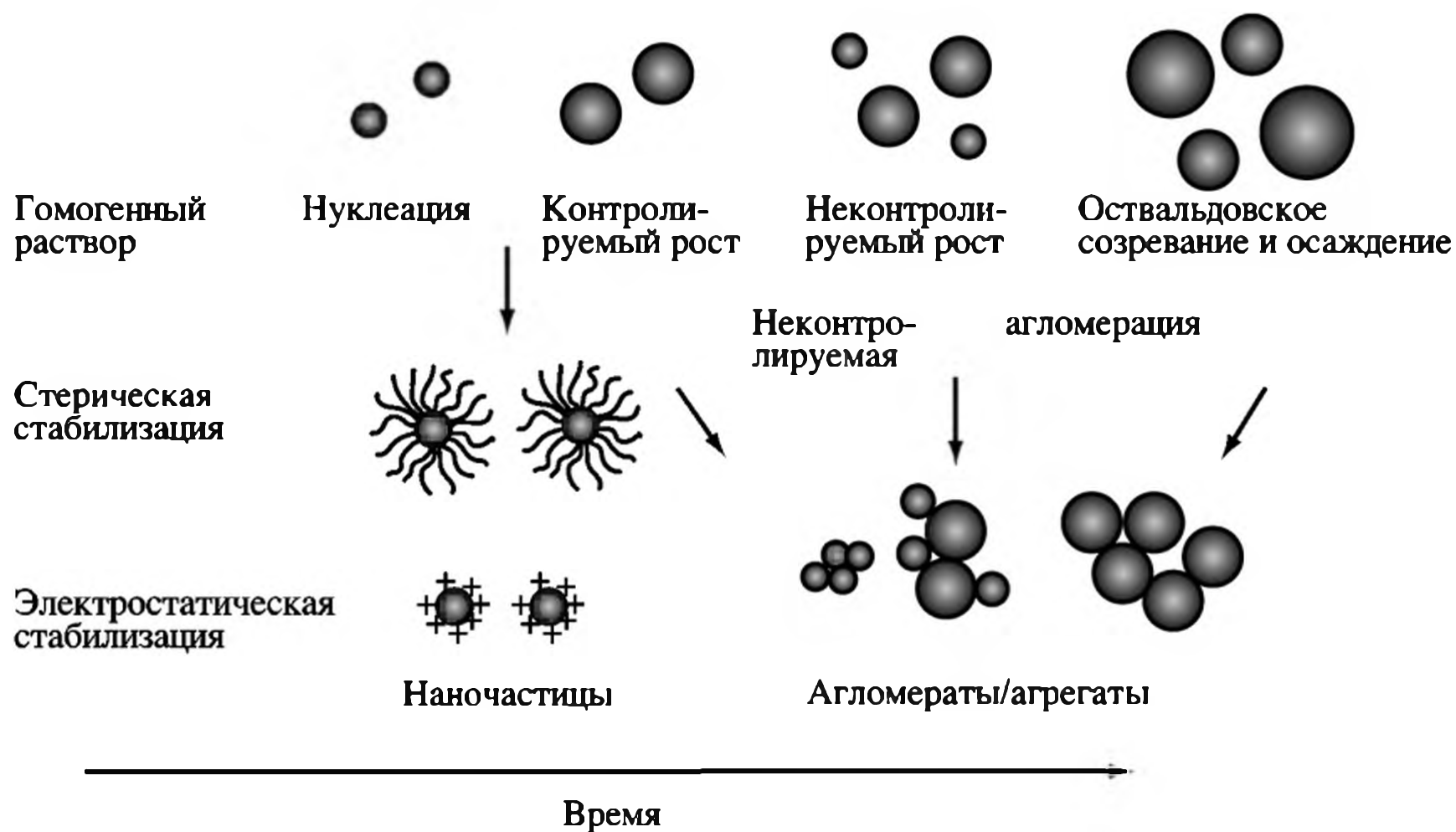
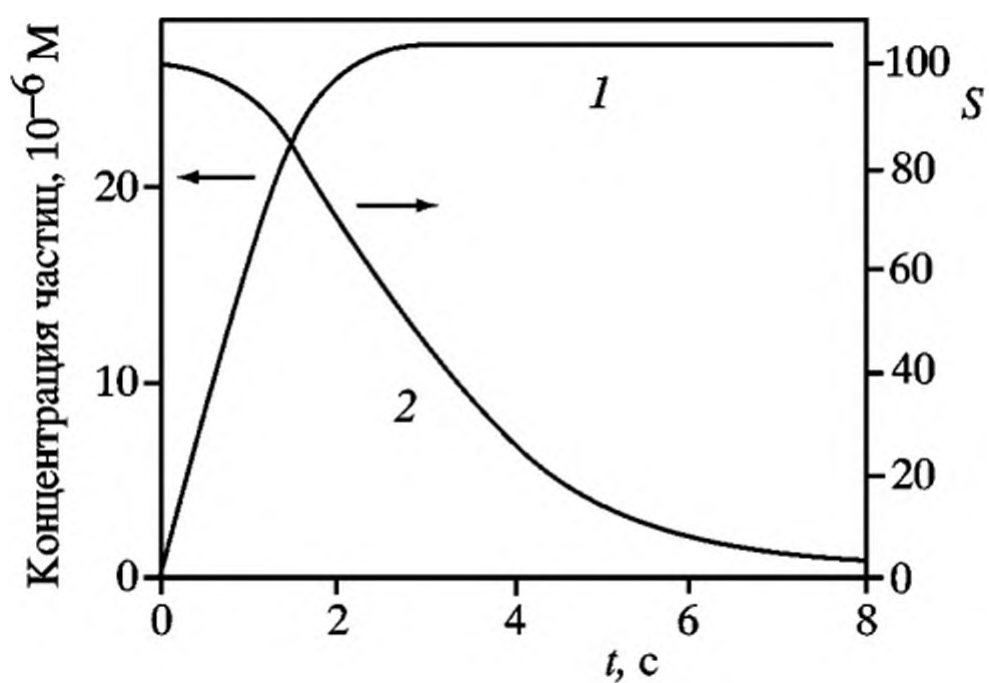


Рис. 1.7. Рост и стабилизация наночастиц

этапе времени:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left[- \frac{\Delta G_c}{kT} \right] = A \exp \left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2} \right] \quad (1.5)$$

(здесь скорость увеличения количества частиц N определяется как скорость нуклеации), показывает, что индуцирование высокого пересыщения приводит к быстрому расходованию мономера и, соответственно, к обрыву нуклеации. Таким образом, процесс нуклеации может отделяться от роста (рис. 1.6). Результаты такого моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными изменения концентрации нанокристаллов CdSe как функции времени в ходе их синтеза [70].

Стандартными методами контроля за направлением реакций и равновесий в коллоидной химии являются также электростатическая и стерическая стабилизация поверхности частиц сразу после стадии нуклеации [20, 71, 72] (рис. 1.7).

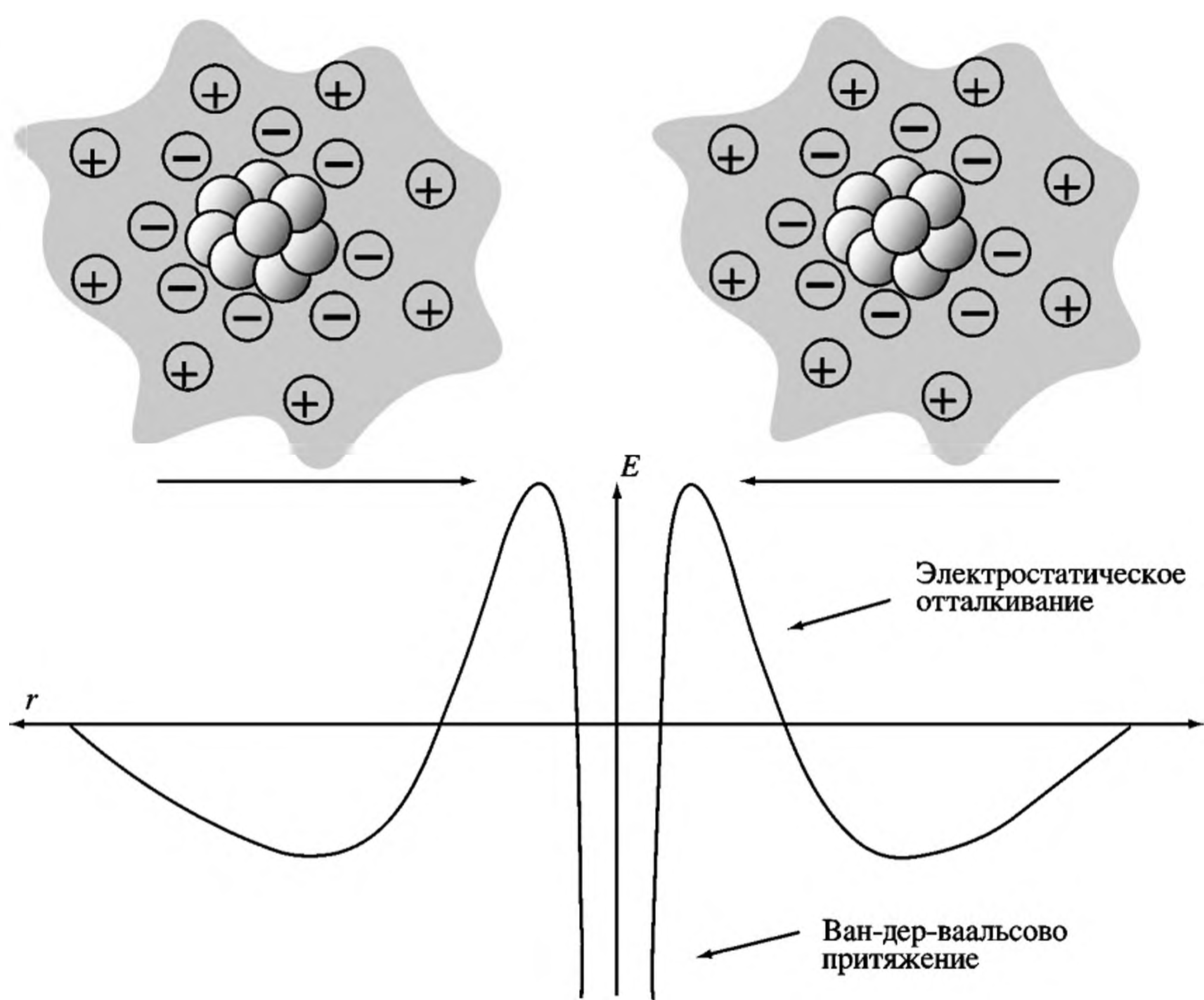


Рис. 1.8. Электростатическая стабилизация наночастиц

Электростатическая стабилизация может быть достигнута специфической сорбцией ионов (H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , RCOO^- , RSO_3^- , R_4N^+ и др.) поверхностью наночастиц. Такие агенты, как цитрат-ионы, создают на поверхности наночастицы двойной ионный слой, генерирующий кулоновские силы отталкивания (рис. 1.8).

Напротив, добавление солей, содержащих слабокоординирующие органические или неорганические анионы (например, додецилсульфата или р-толуолсульфоната натрия, трифторметансульфоната лития или перхлората лития), приводит к уменьшению толщины двойного электрического слоя, способствуя тем самым коагуляции наночастиц [73].

Стерическая стабилизация осуществляется посредством адсорбции длинноцепочечных органических молекул (например, олеиламинов, карбоновых кислот, триоктилфосфина, триоктилфосфиноксида), полимеров и биомолекул. Рост и агрегация наночастиц также может контролироваться разделением реакционных пространств, например сильным разбавлением, а также непрерывным удалением сформированных наночастиц в микрофлюидных проточных устройствах [74]. Принцип ограничения роста кластеров с использованием эффекта их слабой растворимости в органических растворителях продемонстрирован в работе [75] для случая $\text{Au}_n(\text{глутатион})_m$ -кластера и в [76, 77] для Ag_7 -кластера.

Еще одна важная проблема, решение которой неразрывно связано с пониманием механизма нуклеации и роста наночастиц, – это контроль за формой частиц. Синтетические стратегии получения наночастиц с заданной морфологией, различные механистические аспекты формирования 1D, 2D и 3D структур нанокompозитных материалов широко обсуждаются в литературе [78, 79]. В обзоре [80], посвященном детальному анализу реакционных путей, приводящих к образованию наночастиц разнообразных форм, показано, что ключевую роль в этом могут играть внутренняя структура формирующихся зародышей и сродство связывания стабилизирующего агента.

Структура зародышей может быть монокристаллической или в виде одиночных или составных двойниковых кристаллов со сложной морфологией (рис. 1.9). При возникновении дефектов упаковки формируются пластинчатообразные зародыши. В принципе эти структуры могут сосуществовать

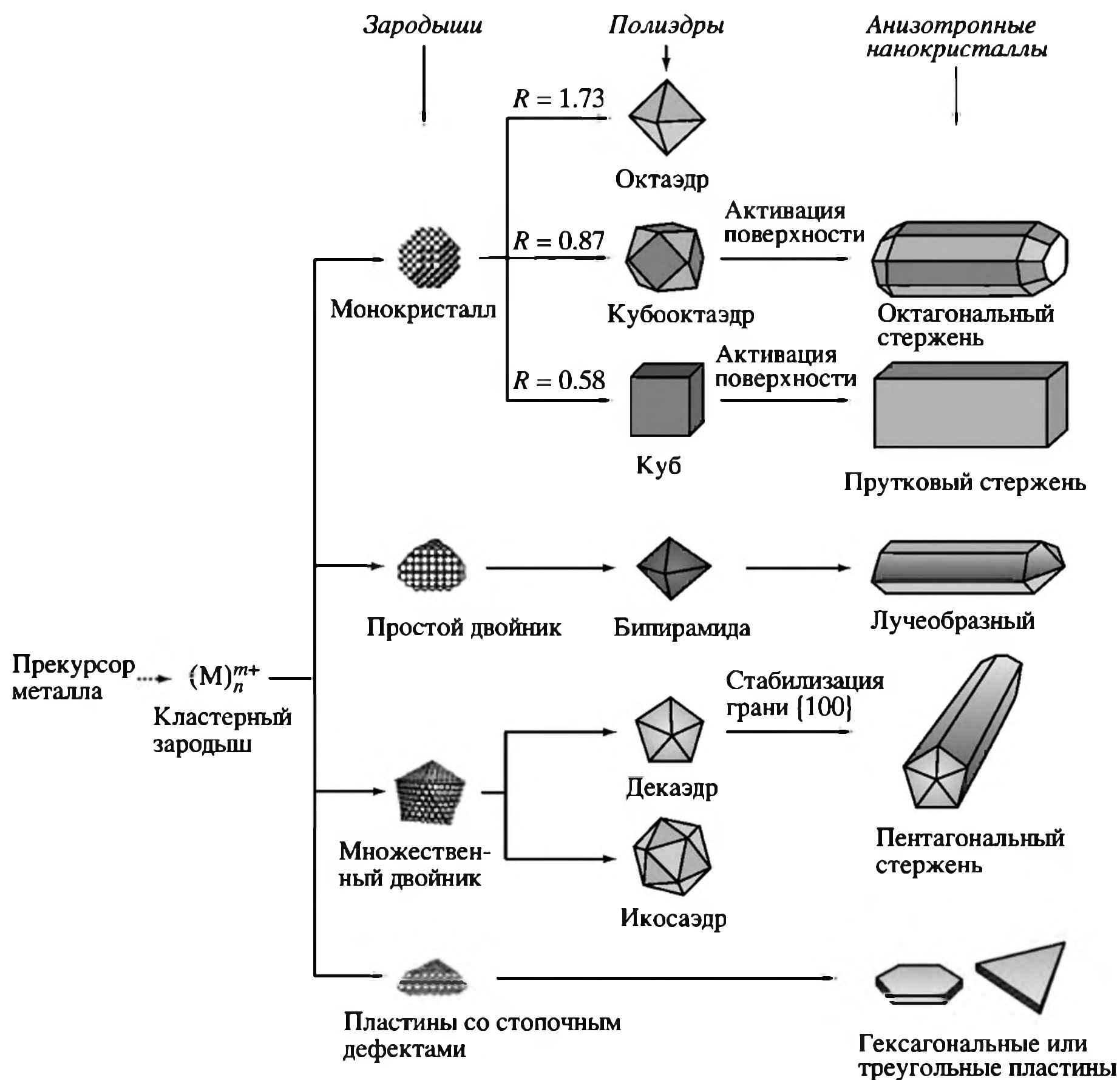


Рис. 1.9. Схема реакционных маршрутов, приводящих к формированию металлических нанокристаллов различной морфологии

Параметр R – соотношение скоростей роста вдоль направлений $\{100\}$ и $\{111\}$

в ходе синтеза той или иной наночастицы. Задача состоит в регулировании роста популяции зародышей, для того чтобы получить наночастицы металлов с заданной формой и морфологией. Возможности для этого представляются как со стороны использования термодинамических факторов, так и кинетических условий реакций. Это может достигаться значительным снижением скорости восстановления прекурсора [81, 82], действием слабых восстанавливающих агентов [83–85], сопряжением реакции восстановления с окислительным травлением [86], остальдовским созревaniem [87, 88] и т.д. Известно, например, что кластеры Ag_3^+ и Ag_3 в основном состоянии имеют треугольную структуру с D_{3h} симметрией [89, 90]. Оба эти кластера имеют большее сродство к электрону, чем Ag^+ , что определяет их роль как преимущественных центров для дальнейшего роста зародыша до наночастицы. Показано, что средняя длина ребра нанопластины Ag увеличивается с уменьшением начальной концентрации тримерных кластеров серебра при восстановлении AgNO_3 поли(винилпирролидоном) [91].

Эффективный путь контроля за формой наночастиц – использование селективных хемосорбирующихся агентов. Это могут быть лиганды, образующиеся как побочные продукты в ходе разложения или восстановления прекурсора, или же специально добавляемые в реакционный раствор соединения различной природы (низкомолекулярные ионы, сурфактанты, полимеры, биомолекулы и т.д.), одновременно выполняющие и стабилизирующую функцию [7, 92–94]. Присутствие стабилизирующего агента может изменить величину свободной энергии различных кристаллографических плоскостей и, таким образом, их относительные скорости роста. Например, поли(винилпирролидон) как хемосорбирующийся агент наиболее прочно связывается через кислородные атомы с гранью $\{100\}$ атомов Ag и Pd [95], тем самым обеспечивая присоединение атомов металла к поверхности других граней. Аналогичное поведение обнаруживает и цитрат-ион [96–98]. Более того, восстановление HAuCl_4 с помощью цитрата аммония в присутствии ионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} приводит к формированию полигональных наночастиц золота по ион-индуцированному механизму [99]. Ионы Ag^+ могут оказывать такой же эффект [100, 101]. Полагают, что ионы металлов, присутствующие в реакционной среде, предпочтительно связываются с $\{111\}$ гранью атомов металла, как наиболее стабильной, и останавливают рост в этом направлении.

1.2. Химические методы восстановления

Открытый более 150 лет назад М. Фарадеем [102] способ жидкофазного химического восстановления является до сих пор наиболее распространенным методом получения наночастиц металлов. Другой значительный этап в развитии этого подхода связан с именем Дж. Туркевича, который впервые осуществил воспроизводимый синтез наночастиц Au (20 нм) посредством реакции цитратного восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ [23, 103, 104]:



Из известных методов можно выделить так называемый диборановый способ получения $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (1.4 нм) нанокластеров, стабилизированных

фосфиновыми лигандами; нанокластеров переходных металлов, стабилизированных полиоксиданионом и тетрабутиламмонием; способ восстановления спиртами (так называемый полиольный процесс) [105–110] с использованием в качестве стабилизаторов поливинилпирролидона [111, 112], поливинилового спирта и др.; восстановление солей металлов муравьиной кислотой, СО, формиатом натрия, формальдегидом и бензальдегидом [113]. В качестве восстановителей часто применяют силаны, тетраakis(гидроксиметил)фосфоний-хлорид (ТНРС), гидразин, гидроксиламин. Метод боратного восстановления, основанный на системе натрий/литийборогидрид или тетраалкиламмоний гидротриорганоборат, также представляет широкие возможности для получения нанокристаллов [114, 115].

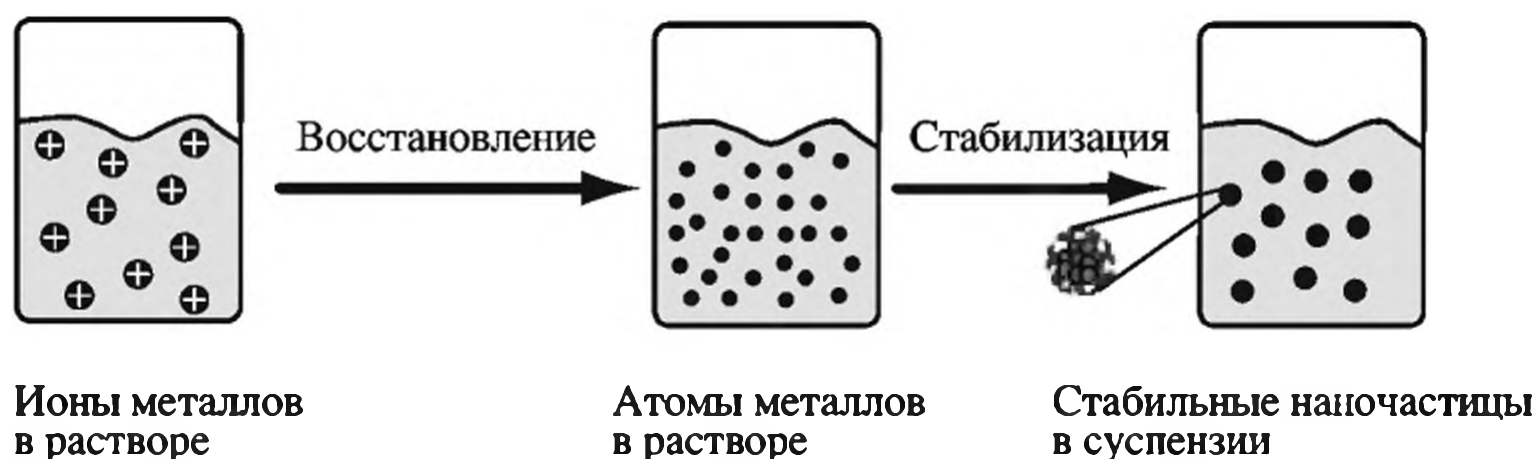


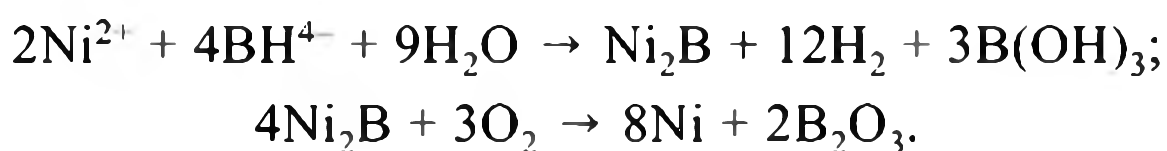
Рис. 1.10. Формирование наночастиц металлов при химическом восстановлении

Метод химического восстановления основан на том, что восстанавливающий агент смешивается с солью металла-предшественника в присутствии стабилизирующих агентов (лиганды, полимеры, сурфактанты) (рис. 1.10). Роль последних сводится к предотвращению нежелательной агломерации частиц и образования металлического порошка. Получение стабильных и редиспергируемых наночастиц зависит от свойств стабилизирующего агента [113]. В целом методология химического восстановления обеспечивает возможность прецизионного контроля за процессом роста наночастиц, эффективную пассивацию поверхностных состояний наночастиц, достаточно узкое распределение получаемых наночастиц по размерам и управление их морфологией [116, 117].

1.2.1. Общая характеристика низкомолекулярных восстанавливающих агентов

Восстановители (С, Н₂, водяной и природные газы, СО, пропан, бутан) применяют для восстановления Fe из руд, при получении цветных и редких металлов (С, Si, Al, Na, Ca, Mg, La) в процессах металлотермии, выделении (цементации) цветных металлов (Fe, Zn) из водных растворов их солей, получении металлов, их низших оксидов и галогенидов и химическом осаждении металлов, нитридов и карбидов из газовой фазы (Н₂, NH₃, СН₄ и др.), разложении в растворах (SnCl₂, FeSO₄, Н₂SO₃, N₂H₄, NH₂OH, НСООН, Н₂S и др.), в органическом синтезе (Н₂, Na, Zn, LiAlH₄, NaBH₄, В₂Н₆ и др.). Эти вещества составляют также и основную группу восстанавливающих агентов при получении наночастиц. Ниже приведены наиболее часто используемые из них.

Натрий борогидрид (NaBH_4). Широко используется в органическом синтезе как восстанавливающий агент. С его помощью проводят восстановление карбонильных соединений до спиртов, иминов до вторичных аминов, нитросоединений, а также неорганических соединений и т.п. В водных растворах борогидрид натрия гидролизуется до Na_3BO_3 и H_2 , гидролиз ускоряется в кислых и замедляется в щелочных растворах; гидролиз катализируется солями переходных металлов. Окислительно-восстановительный потенциал борогидрида натрия в кислой и щелочных средах равен -0.43 и -1.37 В соответственно. Одна из схем реакций восстановления ионов металлов M^{2+} может выражаться уравнением $2\text{M}^{2+} + \text{BH}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{M}^0 + \text{B(OH)}_4^- + 2\text{H}_2 + 4\text{H}^+$, а для щелочной среды: $2\text{M}^{2+} + \text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- = 2\text{M}^0 + \text{B(OH)}_4^- + 2\text{H}_2$. В частности, при получении $\text{Ni}(0)$ -нанокомпозитов [118] редокс-процесс составляют следующие реакции:

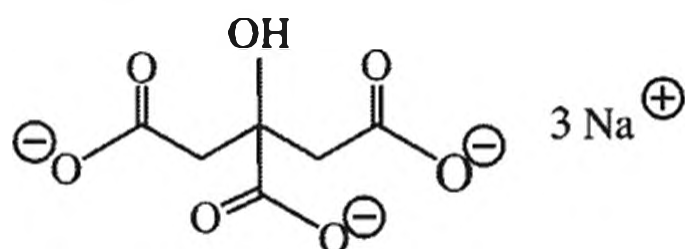


Литийалюмогидрид (LiAlH_4). Сильный восстановитель, используемый в органическом синтезе. Мощнее других часто используемых агентов, например борогидрида натрия, благодаря более слабым связям $\text{Al}-\text{H}$ по сравнению с $\text{B}-\text{H}$. Восстанавливает сложные эфиры, карбоновые кислоты и кетоны до спиртов, нитросоединения – до аминов. Температура термического разложения 150°C .

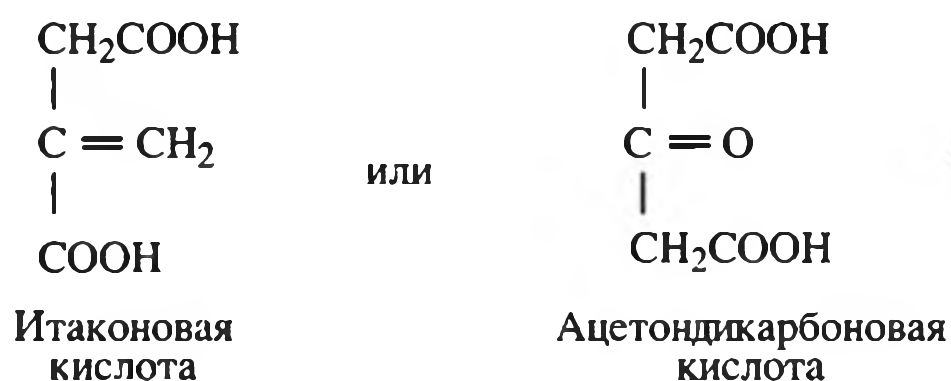
Гидразингидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Бесцветная, малоподвижная, дымящая на воздухе жидкость со специфическим слабым запахом. Плотность – $1,03 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}}$ – 118.5°C при 740 мм. рт. ст. и 47°C при 26 мм рт. ст. При охлаждении ниже -40°C затвердевает. Реактив смешивается с водой и этиловым спиртом, не растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе и бензоле. Гидразингидрат имеет сильнощелочную реакцию; константы его диссоциации (как основания): $K_1 = 8,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 8,4 \cdot 10^{-16}$ при 25°C . Гидразин, гидразингидрат, гидразинсульфат, гидразинхлорид широко применяются в качестве восстановителей золота, серебра, платиновых металлов из разбавленных растворов их солей. В органическом синтезе гидразин применяется для восстановления карбонильной группы альдегидов и кетонов.

Додециламин (1-додеканамин, лауриламин) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$. Молекулярная масса 185.34 , бесцветная жидкость, $T_{\text{пл}}$ – 28.35°C , $T_{\text{кип}}$ – $247\text{--}249^\circ\text{C}$ ($134\text{--}135^\circ\text{C}$ при 15 мм рт. ст.), растворяется в органических растворителях (плохо растворим – в воде), образуя гидраты и жидкокристаллические фазы. Слабое основание ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.68$ при 25°C).

Цитрат натрия. В цитратном методе получения наночастиц и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты:



При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуются ацетонди-карбоновая и итаконовая кислоты:



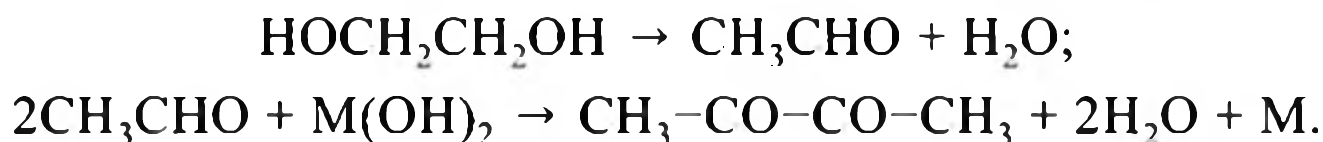
которые адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост.

В водных растворах при $t < 60^\circ\text{C}$ окисление лимонной кислоты и цитратов протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов 3-кетоглутаровой кислоты и далее смеси формальдегида и муравьиной кислоты, также являющихся восстановителями:

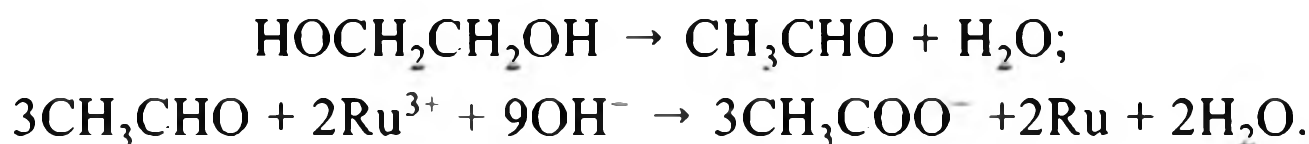


Сорбирующиеся на поверхности коллоидных частиц цитрат-ионы придают им отрицательный заряд, препятствуя тем самым их агрегации.

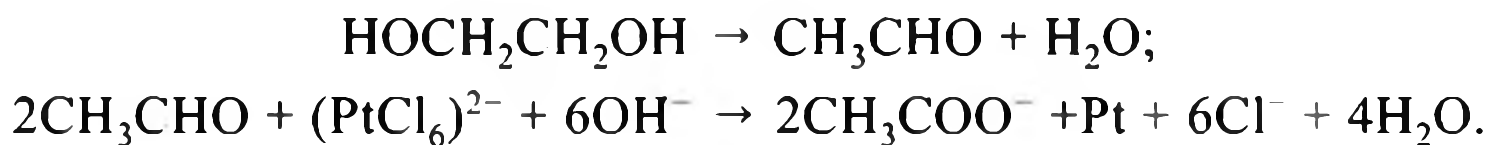
Этиленгликоль (НО–СН₂–СН₂–ОН). На использовании этиленгликоля и других спиртов в качестве восстанавливающих агентов основаны полиольные процессы получения наночастиц. Предложено [119], что формирование наночастиц металлов в этиленгликоле происходит по схеме:



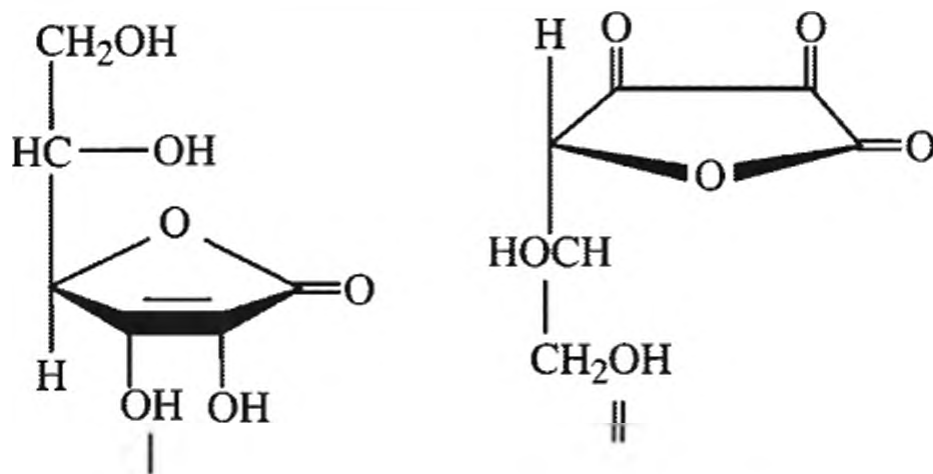
Образующиеся наночастицы стабильны в щелочных растворах, что предполагает их стабилизацию адсорбцией этиленгликоля и анионов типа ОН^- [105]. Согласно уточненному механизму [120], гидроксид-ионы могут принимать участие в образовании ацетат-ионов, которые и ответственны за стабилизацию наночастиц металлов в этиленгликоле, как это показано для органоэтей рутения:



или платины:



Аскорбиновая кислота. Аскорбиновая кислота является сильным восстановителем: енольные группы ее легко окисляются до кетогрупп. В водном растворе аскорбиновая кислота способна к самоокислению:



Л-аскорбиновая кислота (γ-лактон 2,3-дегидро-Л-гулоновой кислоты; формула I). Молекулярная масса – 176.12; бесцветные кристаллы; $T_{пл}$ – 190–192 °С (с разложением). Удельное оптическое вращение для D-линии натрия при температуре 20 °С – $[\alpha]_D^{20} + 23^\circ$ (концентрация – 1,6 г в 100 мл воды); хорошо растворима в воде (22.4%), хуже – в спирте (4.6%), плохо – в глицерине и ацетоне; pK_a соответственно 4.17 и 11.57); $\lambda_{max} = 245$ (pH < 7) и 265 нм (pH > 7).

Дегидроаскорбиновая кислота (γ-лактон 2,3-дикето-Л-гулоновой кислоты; формула II). Молекулярная масса – 174.12; бесцветные кристаллы; $T_{пл} = 237–240$ °С (с разложением). Удельное оптическое вращение для D-линии натрия при температуре 20 °С: $[\alpha]_D^{20} + 55^\circ$; растворима в воде. В водных растворах, особенно в щелочной среде, быстро окисляется (обратимо) до дегидроаскорбиновой кислоты (окислительно-восстановительный потенциал + 0,058 В) и далее необратимо до 2,3-дикетогулоновой, а затем до щавелевой кислоты.

Аминобораны. Классические примеры аддуктов кислот и оснований Льюиса. Большинство алифатических аминоборанов – твердые кристаллические вещества, влагостойкие и стабильные на воздухе. Первичные и вторичные аминобораны термически стабильны до 80 °С. Растворимы в протонных и апротонных средах. В целом восстановительная способность аминоборанов зависит от природы комплексообразующего амина. В случае алкиламиноборанов сила восстановителя уменьшается с увеличением числа алкильных заместителей при азоте: $H_3N \cdot BH_3 > H_2MeN \cdot BH_3 > HMe_2N \cdot BH_3 > Me_3N \cdot BH_3$ [121]. Восстановительная способность ариламиноборанов зависит от основности амина: чем ниже pK_a амина, тем сильнее восстановительные свойства. В последние годы аминобораны стали широко использоваться в синтезе наночастиц металлов, включая процессы в водных и неводных средах, а также в твердом состоянии. Основные достижения в области синтеза нанокompозитов с участием аминоборанов, их эффективность и преимущества по сравнению с классическими восстановительными агентами проанализированы в [122] и суммированы в табл. 1.1.

Таким образом, арсенал химических восстановителей для получения наночастиц достаточно широк. Роль восстанавливающего агента могут выполнять, как показано ниже (см. раздел 1.2.4), и полимерные реагенты. Химическое восстановление зависит от условий проведения реакции: природы окислительно-восстановительной пары, концентрации, температуры, pH среды и т.д.

1.2.2. Основные факторы контроля восстановительного процесса

Восстановительная способность. Относительная восстановительная способность двух и более веществ определяется путем сравнения изменений энергии Гиббса (ΔG_p^0) при реакциях этих веществ с одним и тем же окислителем, а в случае реакций с участием простых веществ – энергией образования ($\Delta G_{обр}^0$) продуктов окисления простого вещества. Чем больше ΔG_p^0 или абсолютная величина $\Delta G_{обр}^0$, тем более активным восстановителем является данное вещество. Часто для сравнения восстановительной способности веществ используют стандартный электродный потенциал E^0 . Чем больше

Таблица 1.1. Синтез наночастиц в органических и водных средах с использованием аминокислотных комплексов по [122]

Наночастицы	Металлосодержащий прекурсор	Стабилизирующий агент	Восстановитель-ный агент	Размер частицы, нм
В органической среде				
Au	[Au(PPh ₃)Cl]	Додекантиол	<i>t</i> BuH ₂ N · BH ₃	6
Au	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	Олеиламин	<i>t</i> BuH ₂ N · BH ₃	1–10
PtPb наностержни	Pt(OAc) ₂ , Pb(OAc) ₂	Гексадекантиол, гексадециламин, адамантановая кислота	<i>t</i> BuH ₂ N · BH ₃	Длина – 45±12, ширина – 5.9±2.8, аспектное отн. – 8.2±2.8
Pd	Pd(OAc) ₂	Олсиламин	<i>n</i> Bu ₃ N · BH ₃	4
Ni	Ni(OAc) ₂	Олеиламин, олеиновая кислота	<i>n</i> Bu ₃ N · BH ₃	3
Fe@Rh	Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ , [Rh(аллил) ₃]	Тетраметилпиперидин	<i>i</i> Pr ₂ HN · BH ₃	1.7±0.8
В водных средах				
Fe	FeSO ₄	–	H ₃ N · BH ₃	~60 (агрегаты)
Cu, Ag, Au	CuSO ₄ · 3H ₂ O, AgNO ₃ , HAuCl ₄ · 3H ₂ O	Поли(винилпирролидон)	H ₃ N · BH ₃	CuO : 4.3, AgO : 4.7, AuO : 5.1
Co–Co ₂ B, Ni–Ni ₃ B, Co–Ni–B	CoCl ₂ , NiCl ₂ или их смесь	–	H ₃ N · BH ₃	4–8
Ni	NiCl ₂	Крахмал	H ₃ N · BH ₃ /NaBH ₄	10
Pd	Pd(OAc) ₂	Поли(винилпирролидон)	H ₃ N · BH ₃	3.2±0.5
Ru, Pd	RuCl ₃ , K ₂ PdCl ₄	Поли(4-стирол-сульфоновая-со-малеиновая кислоты) Na соль	H ₃ N · BH ₃	RuO : 1.9±0.7 PdO : 3.2±1.5
Rh	RhCl ₃	Лаурат натрия	Me ₂ HN · BH ₃	5.2±2.7
Ru	RuCl ₃	Лаурат натрия	Me ₂ HN · BH ₃	2.6±1.2
Rh	RhCl ₃	Натрий цеоцит Y	H ₃ N · BH ₃	–
Ni	[Ni(4,4'-bipy)(1,3,5-бензол)трикарбоксилат)]	Металлорганический каркас	H ₃ N · BH ₃	~100
Ni	NiCl ₂	Поли(винилпирролидон)	H ₃ N · BH ₃ /NaBH ₄	–
Au–Ni@SiO ₂	[Au(этилендиамин) ₃ Cl] Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂], Si(OC ₂ H ₅) ₄	–	H ₃ N · BH ₃ /NaBH ₄	3–4
Au@Co	HAuCl ₄ , CoCl ₂	Поли(винилпирролидон)	H ₃ N · BH ₃	~ 7
Аморфный Co	CoCl ₂	–	H ₃ N · BH ₃ /NaBH ₄	–

Таблица 1.2. Окислительно-восстановительные потенциалы восстановителей в водных растворах (по [53])

Электродные реакции	Значения потенциала E , В
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$- 0.31 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$+ 0.14 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$- 0.504 - 0.069 \text{ pH}$
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$- 0.446 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$- 0.323 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$- 0.276 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{P}$	$- 0.248 - 0.12 \text{ pH}$
$\text{HCHO} + 3\text{OH}^- = \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$+ 0.19 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$+ 0.056 - 0.06 \text{ pH}$
$2\text{HCHO} + 4\text{OH}^- = 2\text{HCOO}^- + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	$+ 0.25 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{BH}_4 + 8\text{OH}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	$- 0.45 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{BH}_4 + 8\text{OH}^- = \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	$- 0.40 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$- 0.31 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{e}^-$	$+ 1.57 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$- 0.23 - 0.075 \text{ pH}$
$\text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$+ 0.683 - 0.07 \text{ pH}$
$2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$- 0.21 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$0.0 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$+ 0.56 - 0.12 \text{ pH}$
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$- 0.09 - 0.06 \text{ pH}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$+ 0.69 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	$+ 0.33 - 0.09 \text{ pH}$
$\text{Ti}^{3+} = \text{Ti}^{4+} + \text{e}^-$	$- 0.04$
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	$+ 0.151$
$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$	$+ 0.41$
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$+ 0.771$
$\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	$- 0.25$
$\text{R}_2\text{NHBH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{R}_2\text{H}_2\text{N}^+ + \text{H}_3\text{BO}_3 + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E^0 - 0.05 \text{ pH}$

абсолютная величина E^0 полуреакции восстановления с участием данного вещества, тем более сильными восстановительными свойствами это вещество обладает (табл. 1.2).

Ряд типичных восстановителей имеет более отрицательные потенциалы, чем редокс-потенциал пары $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Как правило, самые активные из них, способные восстанавливать не только благородные, но и неблагородные металлы, имеют $E \sim -(0.5 \div 1.3)$ В. К таким восстановителям относятся

гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, алкилзамещенные аминобораны и др. При больших значениях разности между редокс-потенциалом восстановителя и восстанавливаемого металла происходит быстрое образование высокодисперсного продукта восстановления. Потенциал окисления восстановителей зависит от значения pH: чем выше pH, тем больше потенциал смещается в область отрицательных значений. Чтобы получить широкую область потенциалов, в которой могут протекать процессы восстановления, обычно используют растворы с высокими значениями pH, содержащие лиганды, образующие достаточно прочные комплексы с ионами восстанавливаемого металла.

Помимо указания, какова вероятность того, что реакция будет протекать, по значению ΔE^0 можно прогнозировать скорость химической реакции. Возможность регулировать редокс-потенциал реагирующих компонентов и в целом всей реакции является важным для контроля свойств формирующихся частиц металлов. Электрохимический потенциал большинства металлических систем можно изменять посредством их комплексообразования или осаждения; величина эффекта будет зависеть от константы стабильности или растворимости конечных продуктов. Например, при образовании комплексов с возрастающими значениями констант устойчивости (K_y) величина стандартного редокс-потенциала E^0 системы Ag^+/Ag^0 может снижаться от +0.799 В до +0.23 В, когда формируется относительно нестабильный комплекс $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ ($pK_y = 8.68$), и до -0.290 В в случае образования весьма стабильных комплексов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ($pK_y = 19.85$) [123]. Такая же тенденция имеет место, когда ионы Ag^+ образуют осадки с уменьшающейся растворимостью продуктов. Так, в AgCl (ПР = $1.82 \cdot 10^{-10}$) редокс-потенциал Ag^+/Ag^0 снижается до +0.222 В, в то время как осаждение намного менее растворимого Ag_2S (ПР = $6.3 \cdot 10^{-50}$) снижает величину E^0 до -0.69 В.

Другим фактором, позволяющим эффективно контролировать величину ΔE^0 , является pH среды. Влияние pH можно проиллюстрировать на примере редокс-системы, содержащей гидразингидрат [123]:



Величина E^0 этого процесса нелинейно снижается от -1.16 В в щелочной среде до -0.21 В в кислой, свидетельствуя о том, что восстановительная способность гидразингидрата уменьшается с уменьшением концентрации OH^- в растворе. Если в реакционной системе происходит образование комплекса с ионом металла, влияние на E^0 общей редокс-реакции становится более сложным. Известно, например, что аммиак образует многочисленные комплексы с ионами многих переходных металлов различной стабильности. На рис. 1.11 представлена диаграмма E^0/pH , отражающая сложную зависимость редокс-потенциала от pH среды в системе таких комплексов [123].

При восстановлении $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ тетраалкиламмонийкарбоксилатами общей формулы $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{R}'\text{CO}_2^-)$ (где $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{Cl}_2\text{CH}, \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}), \text{HOCH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{C}$) соответствующий выбор восстановительного агента позволяет контролировать размер формирующихся частиц Pd в пределах 2.2–5.4 нм (табл. 1.3).

Карбоксилаты с электронодонорными заместителями (как в случае пивалата) способствуют формированию наночастиц меньшего размера, в то время

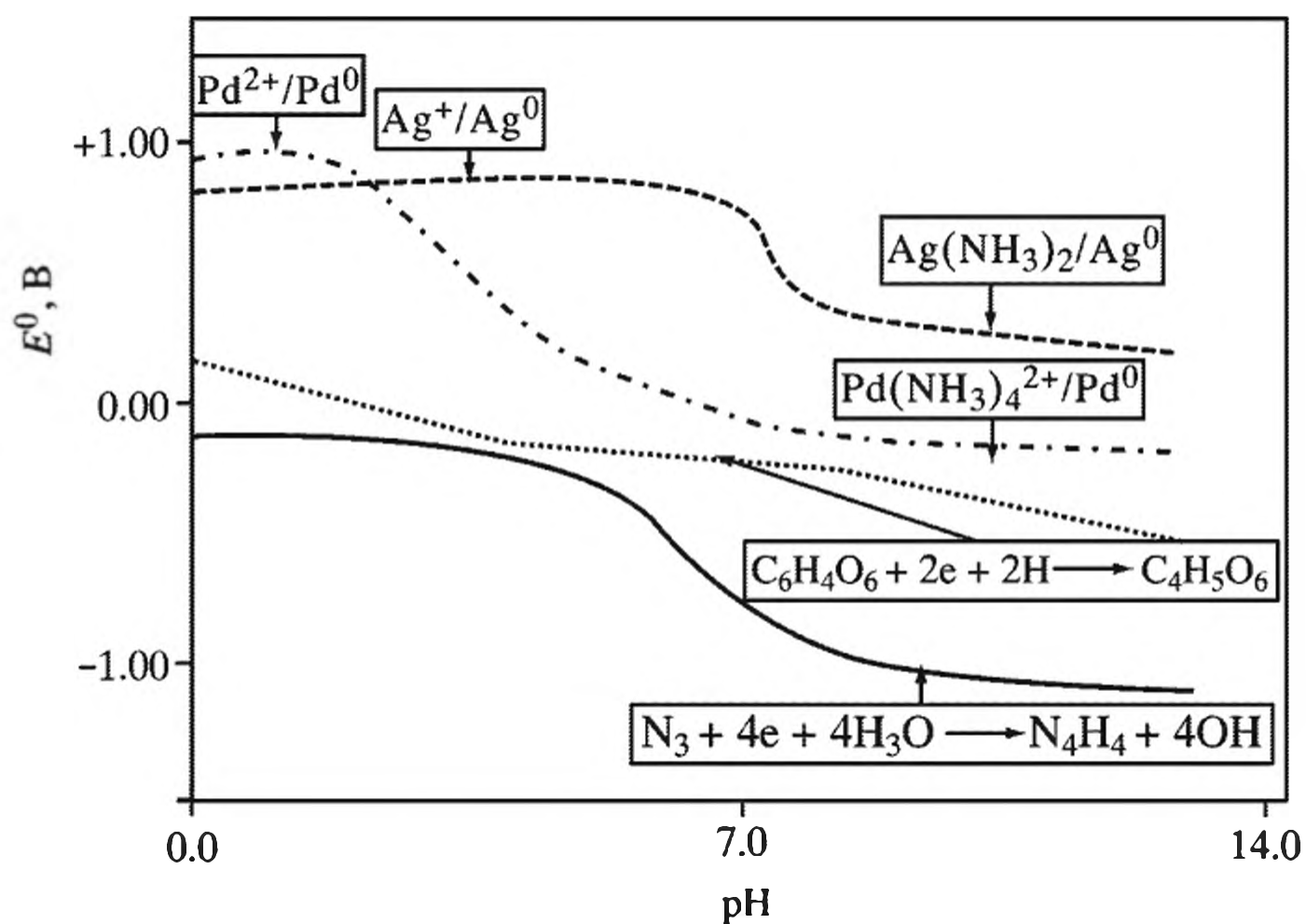


Рис. 1.11. Изменение стандартных редокс-потенциалов Pd^{2+} , Ag^+ , аскорбиновой кислоты и гидразина в зависимости от pH

как для восстановителей с электроноакцепторными группами (как в случае трихлорацетатов) наблюдается противоположный эффект, что коррелирует с величинами их редокс-потенциалов. Чем ниже величина E^0 , т.е. чем более

Таблица 1.3. Влияние величины редокспотенциала восстановителя на размеры наночастиц палладия [124]

Восстановитель ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) $_4\text{N}^+(\text{R}'\text{CO}_2)$	E^0 , В	pK_a	d , нм
$\text{R}' = \text{Cl}_2\text{CH}$, дихлор-ацетат	1.44	1.5	5.4
$\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$, лактат	1.16	3.1	2.8
$\text{R}' = \text{HOCH}_2$, гликолят	1.17	3.8	2.9
$\text{R}' = \text{CH}_3$, ацетат	1.07	4.8	2.0
$\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, пивалат	1.08	5.0	2.2

темплаты при получении биметаллических сплавов Ag–Au в реакции замещения между наночастицами серебра и HAuCl_4 [57]. Поскольку стандартный потенциал восстановления $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ (1.0 В по отношению к с.в.э.) выше, чем для Ag^+/Ag (0.80 В), то атомы наночастицы серебра окисляются до Ag^+ при смешении с AuCl_4^- в растворе. Окислительно-восстановительная реакция может быть представлена следующим образом:



сильный восстановительный агент, тем меньше размер частиц. Например, NaBH_4 – более сильный восстановитель, чем водород; при его использовании формируются наночастицы Pt меньшего размера [125]. То же самое наблюдали при осаждении платины на поверхность углеродных нанотрубок под действием NaBH_4 или этиленгликоля [73]. Аналогичные закономерности характерны для многих коллоидных систем.

Монодисперсные наночастицы Ag были использованы как

Образующиеся при этом атомы золота осаждаются на поверхности наночастиц.

Значительный интерес для реакций восстановления представляют полиоксиметаллаты (POMs) – анионные оксиды металлов (Кеггинские и Доусон-структуры) с уникальной способностью проявлять широко варьируемые и тонко контролируемые редокс-потенциалы в зависимости от строения и степени восстановления. Ряд таких POMs, включающих одноэлектронно-восстановленные Кеггинские POMs $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$), одно- и двухэлектронно-восстановленные Доусон-фосфвольфраматы $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ($\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{7-}$ и $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$) и двух- и четырехэлектронно-восстановленные Доусон-фосфомолибдаты $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$ и $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{10-}$) были протестированы в реакции восстановления Ag^+ до наночастиц Ag^0 [126]:



Из данных, приведенных на рис. 1.12, видно, что значения $\log k$ для реакции (1.9) находятся в линейной зависимости от редокс-потенциала соответствующего POMs: чем более отрицателен редокс-потенциал, тем выше скорость переноса электрона к Ag^+ (k – константа скорости реакции в мин^{-1}). Поскольку реакция (1.9) имеет 1-й порядок по $\text{POM}(\text{e}^-)$ и нулевой порядок по Ag^+ , k получен делением начальной скорости реокисления $\text{POM}(\text{e}^-)$, измеренного по снижению характеристического поглощения $\text{POM}(\text{e}^-)$ при 730 нм, на начальную концентрацию $\text{POM}(\text{e}^-)$.

Интересным является подход, основанный на получении *in situ* гибридных нанокомпозитов с участием амфифильных полиоксиметаллатов, как показано на примере полистирол-POMs-латекса, проявляющего фотокаталитические свойства при восстановлении ионов серебра [127].

Природа восстановительного агента. Как обсуждалось выше, на анизотропию формирующихся наночастиц существенное влияние может оказывать природа восстановителя. Часто для получения анизотропных структур используют восстановительные агенты средней силы. При восстановлении AgNO_3 в присутствии NaBH_4 формируются наночастицы усеченной октаэдрической структуры, в случае же 1,2-гексадекандиола – наночастицы икосаэдрической формы (рис. 1.13) [57].

Более того, формированию необычных структур, например усеченных декаэдронов Au [128], способствует образование комплекса AgCl -олеиламин за счет $\text{C}=\text{C}$ -связей и группы NH_2 . Декаэдрыоны имели два типа

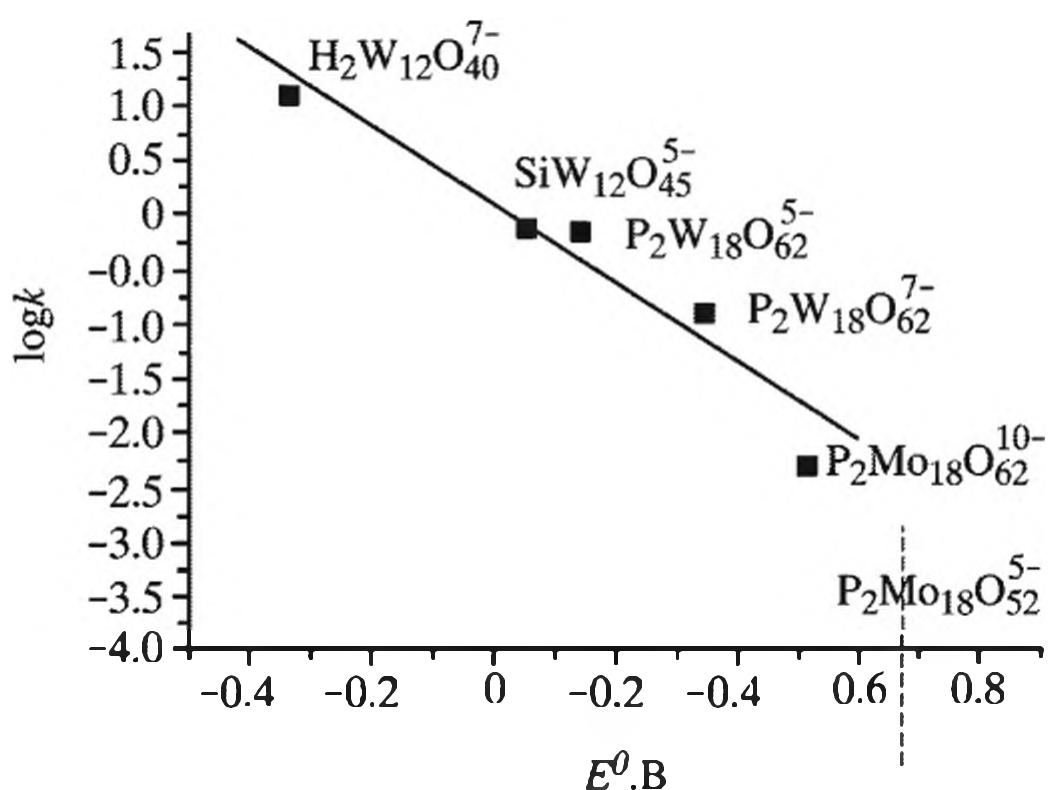


Рис. 1.12. Зависимость константы скорости реакции от редокс-потенциала различных POMs в восстановлении ионов серебра

Концентрация восстановленного POMs = $1.0 \cdot 10^{-4}$ М; концентрация Ag^+ = $0.5 \cdot 10^{-4}$ М

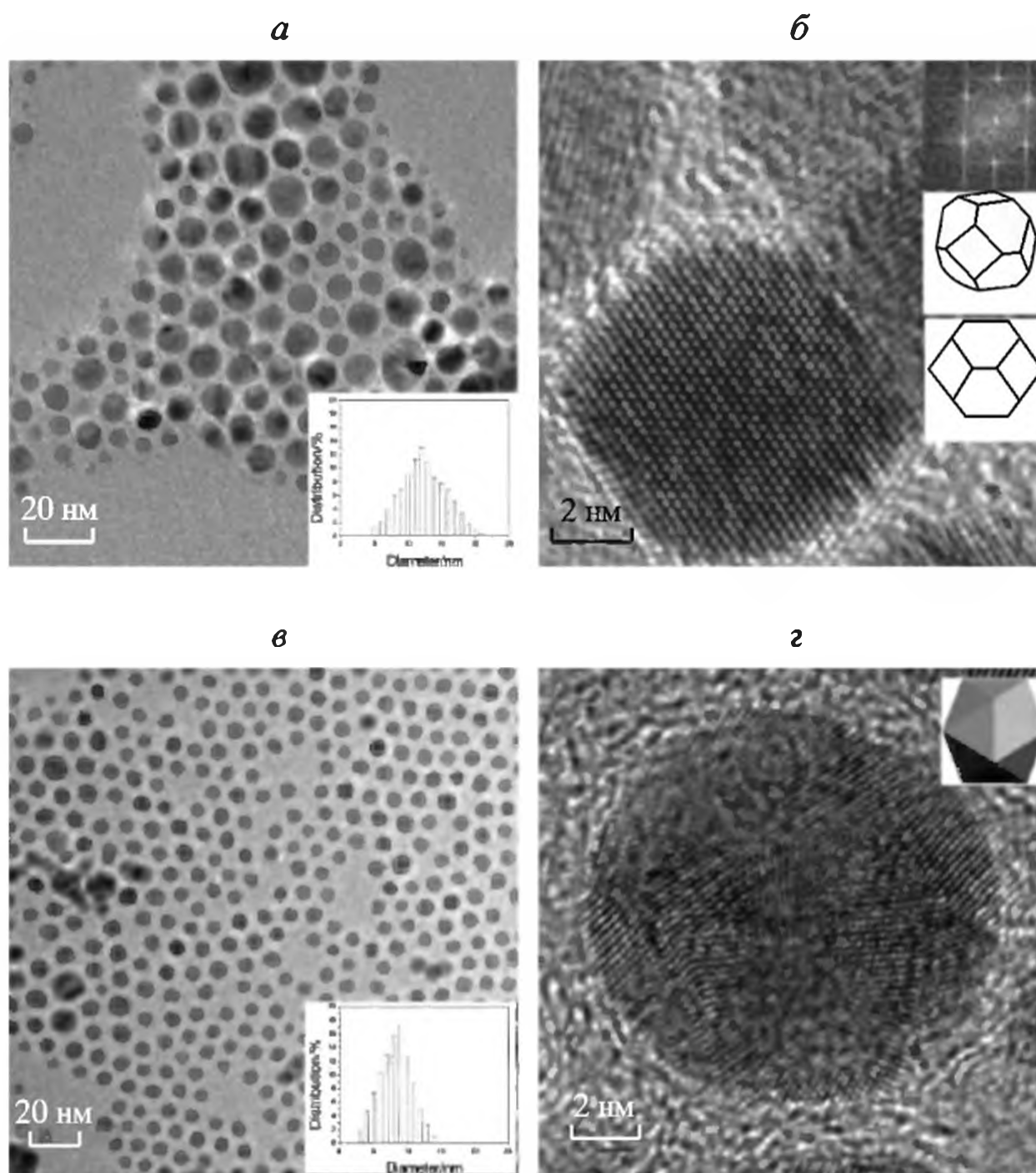


Рис. 1.13. ПЭМ (а) и ПЭМВР (б) микрофотографии и гистограммы (на врезке) наночастиц Ag, полученных восстановлением NaBH_4 и ПЭМ (в) и ПЭМВР (г) микрофотографии и схематический вид икосаэдра (на врезках) наночастиц Ag, полученных полиольным синтезом

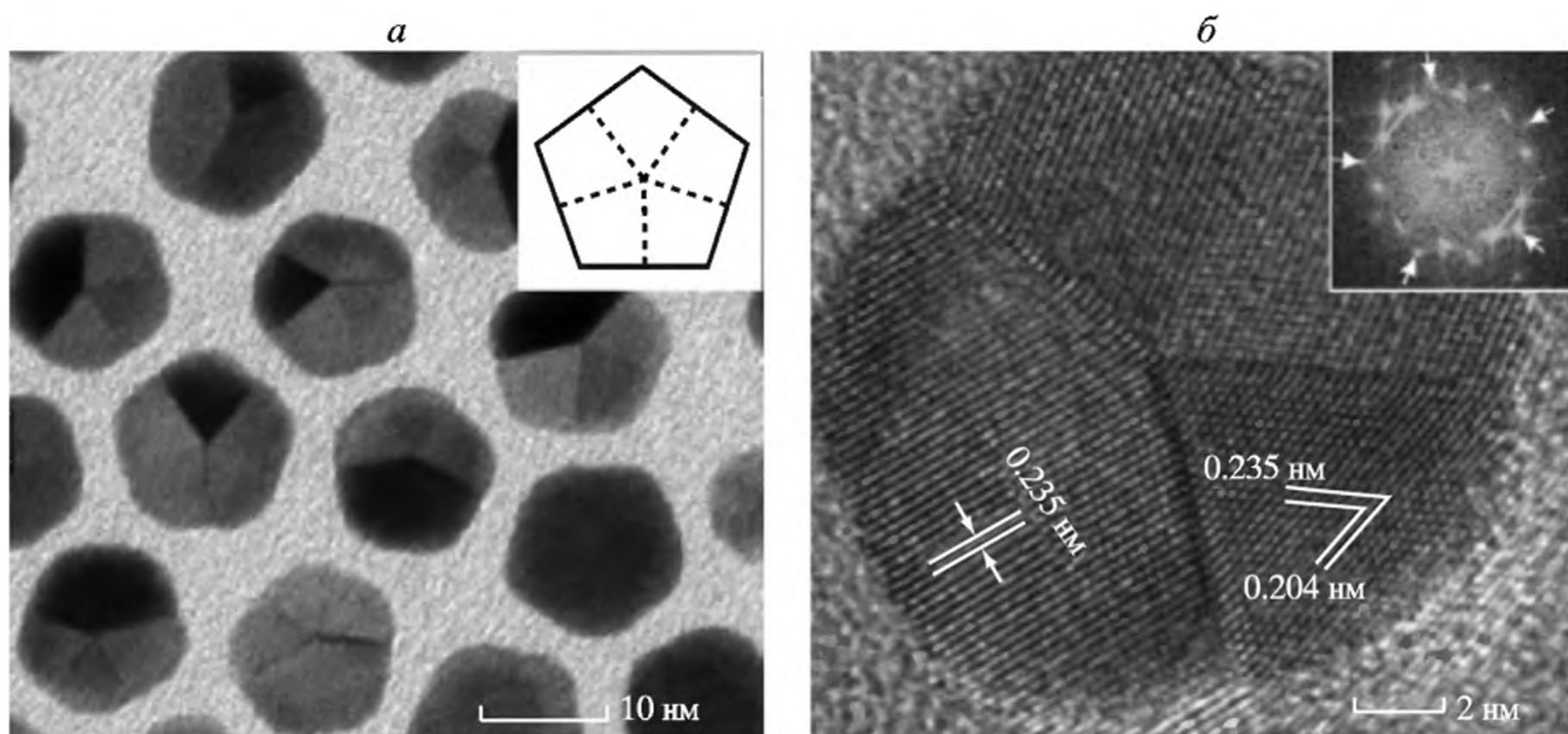


Рис. 1.14. а. ПЭМ микрофотография и двумерный схематический вид (на врезке) усеченных декаэдронов Au. Пунктирные линии показывают границы двойникования.
б. ПЭМ высокого разрешения индивидуального усеченного декаэдрона Au вдоль направления $\{011\}$ и соответствующая картина Фурье преобразования (ФТТ) (врезка). Точки, указанные стрелками, индексированы как $\{200\}$ -рефлексы пяти монокристаллических доменов

усечения: параллельное и перпендикулярное к оси симметрии пятого порядка (рис. 1.14).

Интересен так называемый метод затравки *in situ*, основанный на том, что в реакционную среду, которая уже содержит восстановитель средней силы, вводят небольшое количество сильного восстановителя. Задача последнего состоит в инициировании гомогенной нуклеации, а последующий рост осуществляется с помощью более слабого восстановительного агента. Таким способом получают наночастицы золота в форме стержней/проволок, прямоугольника, куба и тетрапода, а также нанопластины или диски серебра [129]. Анизотропному переходу может способствовать и дополнительное окисление малых сферических частиц до ионов Ag^+ и их последующая трансформация при комнатной температуре, как это наблюдали в ходе синтеза треугольных нанопризм серебра в присутствии пероксида водорода в сочетании с цитратом и борогидридом натрия и ПВПр как стабилизирующим агентом [130, 131]. Аналогично, смесь NaBH_4 -аскорбиновая кислота позволяет эффективно контролировать процессы нуклеации и роста и получать различные анизотропные наночастицы в количестве до 1 г и более [68, 132]. При более высоком содержании борогидрида индуцируется быстрая нуклеация и образующиеся частицы имеют малый размер (<5 нм) и сферическую форму. Если же содержание борогидрида низкое, наночастицы имеют широкое распределение по размеру и форме. При промежуточной скорости нуклеации наночастицы становятся анизотропными и узкодисперсными. Интересно отметить, что в условиях затравка (зародыш)-опосредованного роста процесс формирования наночастиц может осуществляться в мягких условиях. Показано, например, что зародыши Au усиливают восстановительное действие аскорбиновой кислоты, которая, как известно, не способна восстанавливать HAuCl_4 при комнатной температуре [133].

Концентрация восстанавливающего агента. Большой избыток восстанавливающего агента позволяет контролировать размеры наночастиц Cu [134, 135] и их форму [136–138]. Варьирование соотношения $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{AOT}]$ (AOT – ди(2-этилгексил)сульфосукцинат Na) от 4.7 до 11.8 приводит к увеличению размеров нанодисков серебра и повышению их полидисперсности [139]. Молекулы гидразингидрата, вероятно, аналогично AOT адсорбируются на кристаллографических гранях и тем самым осуществляют кинетический контроль за ростом наночастиц [92, 140, 141].

Преимущественное влияние на размеры наночастиц золота, чем на их морфологию, наблюдали также при варьировании концентрации цитрата [142] или железистоаммонийного цитрата (FAC) [99]. Причем, как показано в последнем случае, средняя длина ребра (158 ± 49 нм) полигональной наночастицы при мольном соотношении $[\text{FAC}]/[\text{HAuCl}_4] = 1.0$ значительно превышала таковые, наблюдаемые при мольных соотношениях восстанавливающего агента и HAuCl_4 0.5 (100 ± 22 нм) и 1.5 (124 ± 24 нм). Изменение концентрации восстанавливающего агента $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ от $1.0 \cdot 10^{-4}$ М до $8.3 \cdot 10^{-4}$ М приводит к линейному увеличению скорости реакции реокисления $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ до $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ионами Ag^+ (рис. 1.15) [126].

Увеличение концентрации восстанавливающего агента реализуется в последовательном формировании наночастиц меньших размеров (табл. 1.4). При наименьшей концентрации $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}]_0$, равной $1.0 \cdot 10^{-4}$ М, получены наиболее крупные (>55 нм) наночастицы с широким распределением.

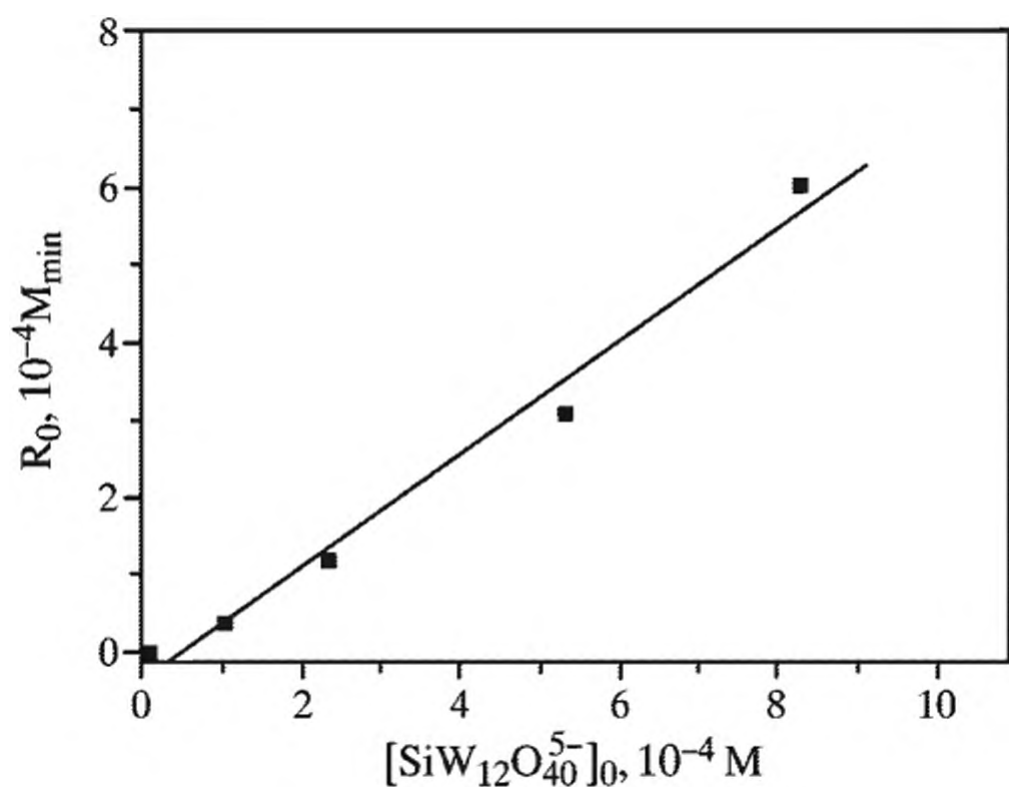


Рис. 1.15. Влияние исходной концентрации $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ на начальную скорость рсоисления $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ ионом Ag^+

Условия эксперимента: восстановленный РОМ (получен освещением деаэрированного раствора $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (1.0 мМ), пропанол-2 (1.0 М)); Ag^+ ($0.84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Влияние температуры. При комнатной температуре такие восстановители, как лимонная кислота, легко окисляемые растворители (спирты, ДМФ) и полимеры (например, поливиниловый спирт), проявляют слабые восстановительные свойства по

отношению ко многим металлосодержащим прекурсорам. Однако они способны восстанавливать большинство ионов металлов при повышенных температурах [143–146]. В зависимости от редокс-потенциалов иона металла и восстанавливающего агента требуемая температура реакции может значительно варьироваться.

Таблица 1.4. Размеры наночастиц серебра, полученные при восстановлении Ag^+ ($0.84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) при различных концентрациях $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ [126]

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}]_0, \text{ M}$	Диаметр, нм	Относительное стандартное отклонение, %
$8.3 \cdot 10^{-4}$	28.2	± 19.0
$5.3 \cdot 10^{-4}$	38.0	± 21.4
$2.3 \cdot 10^{-4}$	44.0	± 10.6
$1.0 \cdot 10^{-4}$	—	—

В гетерофазных реакциях режимы восстановления оказывают существенное влияние как на степень восстановления, так и на дисперсность образующихся нанопорошков. Кобальтовые нанопорошки синтезировали методом низкотемпературного восстановления гидроксида кобальта водородом [147]. Повышение температуры от 150 до 320 °С приводило к увеличению степени восстановления гидроксида кобальта от 5 до 100 об. % (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Характеристика Со-нанопорошков, полученных восстановлением из $\text{Co}(\text{OH})_2$ [147]

Температура восстановления, °С	Фазовый состав, об. %	Степень восстановления, об. %	Удельная поверхность, м ² /г
150	$\text{Co}(\text{OH})_2$ – 88.5; Co_3O_4 – 8.85; Co – 2.65; CoOOH – 3.39; CoO – 0.85; Co – 4.24	4	35.1 ± 0.06
200	Co_3O_4 – 25.87; CoO – 12.26; CoOOH – 3.42; Co – 59.25	59	61.04 ± 0.81
250	Co_3O_4 – 21.12; CoO – 21.12; Co – 57.76	58	6.06 ± 0.02
320	Co	100	4.96 ± 0.03
380	Co	100	4.38 ± 0.02
420	Co	100	3.39 ± 0.02

Рис. 1.16. Зависимость удельной поверхности нанопорошка Co от степени превращения в ходе восстановления $\text{Co}(\text{OH})_2$ потоком H_2 (40 л/ч)

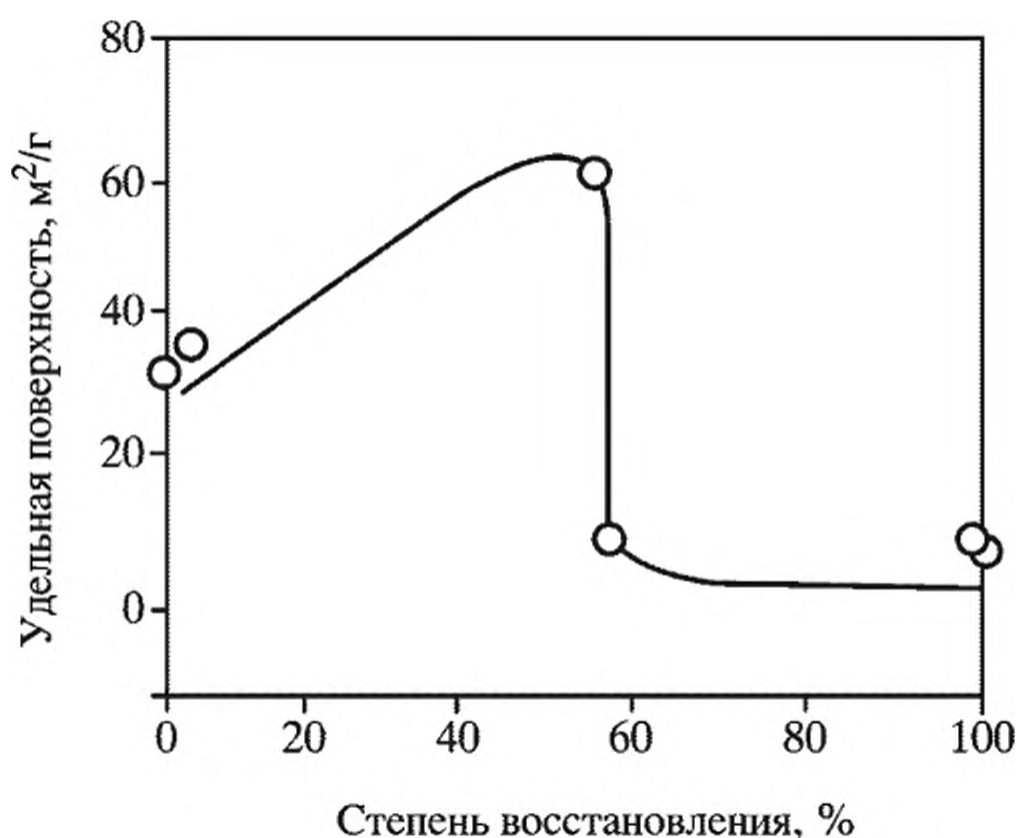
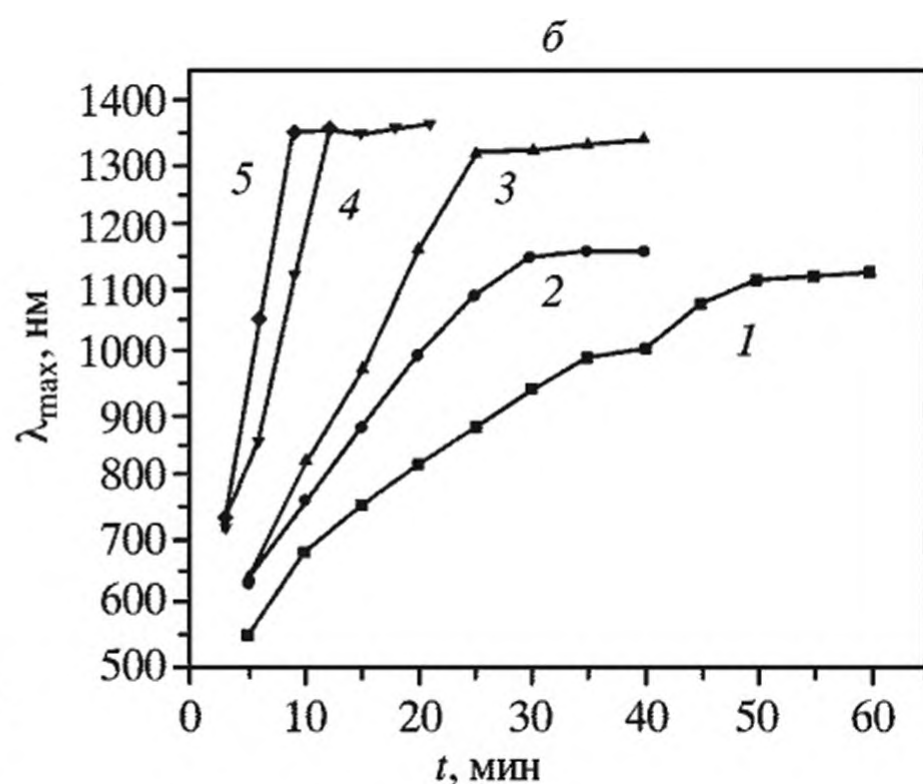
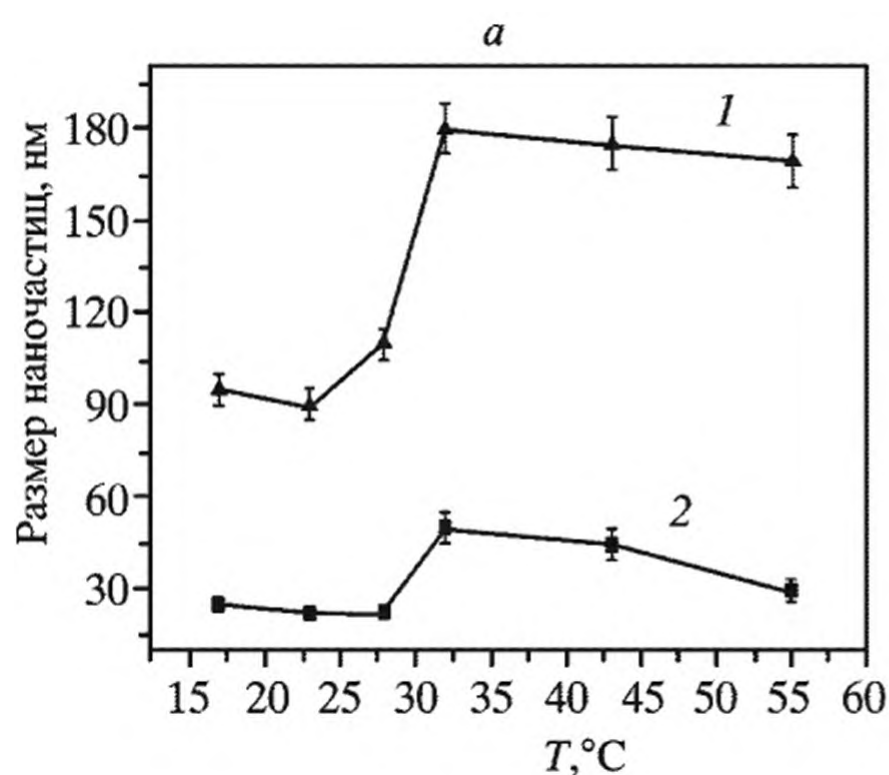


Рис. 1.17. Средний размер нанопластин (1) и наносфер (2) серебра, полученных при различной температуре (а), скорость роста нанопластин серебра по данным зависимости λ_{max} от времени реакции при разной температуре (б)

Температура, °C: 1 – 17; 2 – 23; 3 – 28; 4 – 43; 5 – 55



Однако удельная поверхность порошков при этом уменьшалась от 35.1 до 4.96 м²/г. При степени восстановления ~60% наблюдается резкое снижение дисперсности продуктов восстановления вследствие спекания металлических частиц (рис. 1.16).

Увеличение размеров наночастиц Pd (от 1.24 до 3.94 нм) в интервале температур от 15 до 60 °C при электрохимическом восстановлении нитрата Pd(II) связывают с рядом факторов, в том числе и с более высокими скоростями десорбции стабилизатора с поверхности частиц при повышенных температурах [148]. Интересно, что температурно-зависимое изменение конформации поли(N-изопропилакриламида) оказывает влияние на форму наночастиц платины, образующихся при восстановлении K_2PtCl_4 водородом [149]. В целом температура оказывает влияние на восстановительную способность компонентов реакционной системы, адсорбцию/десорбцию сурфактантов и полимерных молекул, стабильность формирующихся комплексов и является важным фактором для регулирования процессов гетерогенной/гомогенной нуклеации и нуклеации/роста. Наглядным примером служит систематическое исследование химического восстановления ионов Ag в температурном интервале 0–55 °C [150]. Низкие температуры резко снижают формирование и рост

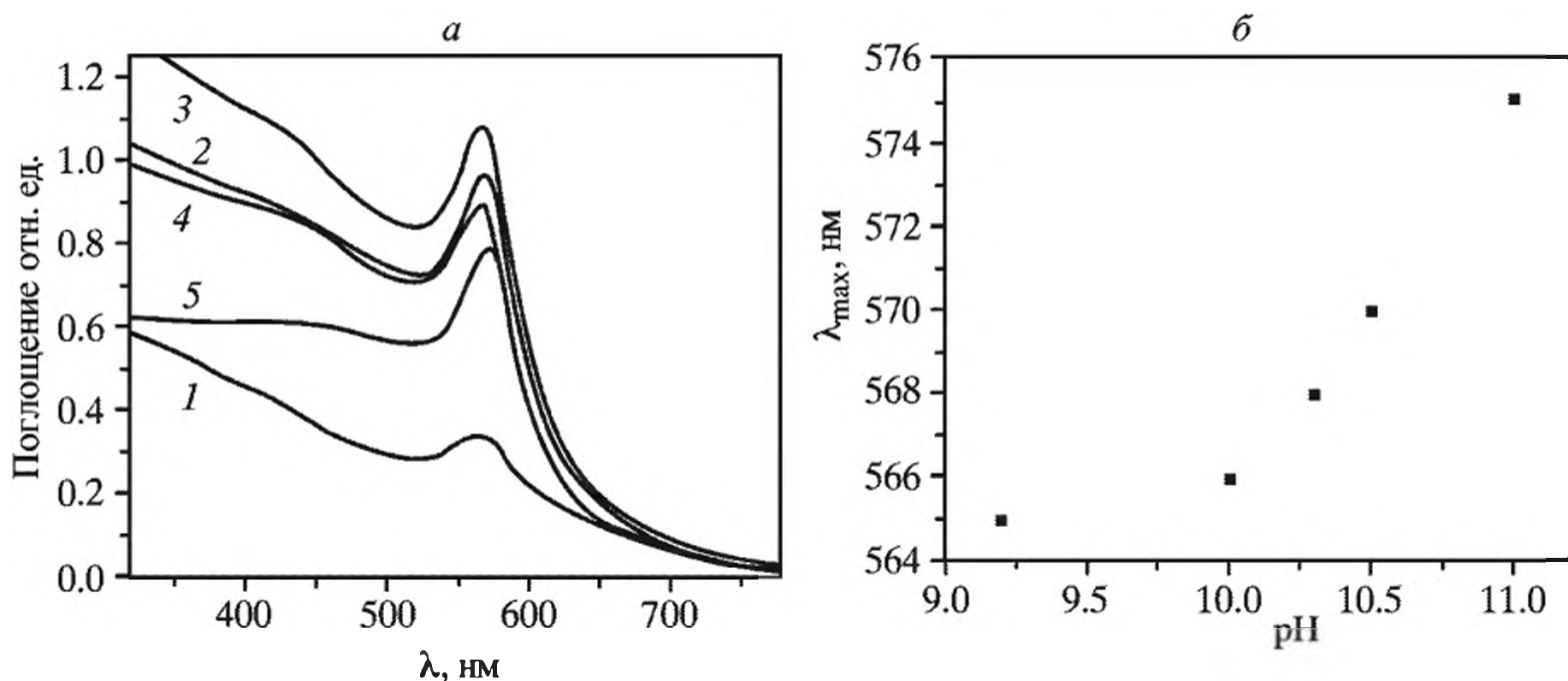


Рис. 1.18. *а.* Спектр поглощения в УФ-видимом диапазоне наночастиц меди, полученных в 1.0 мМ водном растворе ПАК при различном рН (9.2 (1), 10.0 (2), 10.3 (3), 10.5 (4), 11.0 (5))
б. Зависимость максимальной полосы поглощения от рН

наночастиц, для завершения реакции требуются десятки часов, а форма и размеры наночастиц достаточно неоднородны. В интервале температур 17–55 °С скорость реакции увеличивается и происходит увеличение размеров частиц (рис. 1.17). Обращает на себя внимание, что увеличение размера наночастиц происходит при 32 °С – от 90 до 180 нм для длины грани нанопластин и от 25 до 48 нм для диаметра сферических частиц. Предположено, что на этой стадии рост частиц может протекать по механизму агрегации, что отличается от оствальдовского созревания при комнатной температуре. Аналогичные закономерности характерны и для других благородных металлов. Селективное отложение наночастиц платины на углеродных нанотрубках происходило в области температур 138–160 °С, в то время как при увеличении температуры до 180 °С имела место агрегация наночастиц Pt в растворе [73].

Влияние рН. Важным фактором в химических реакциях восстановления является рН среды, оказывающее влияние не только на размеры формирующихся наночастиц, но и на их форму и состав. Наночастицы меди выделяют, например, если рН раствора находится в пределах 9.2–10.5. Как демонстрируют UV-Vis спектры, интенсивность и положение максимума поглощения изменяются в зависимости от рН (рис. 1.18) [151]. При более низких значениях рН пик плазмонного резонанса при 565 нм является характеристическим для наночастиц меди [152], его интенсивность растет, что свидетельствует об увеличении выхода наночастиц. При увеличении рН до 10.5 и 11 пик поглощения смещается до $\lambda = 570$ нм и 575 нм соответственно, что может служить указанием на формирование наночастиц металлической меди с оболочкой из оксида меди [40, 153].

Кинетические закономерности. Особенностью наночастиц является наличие так называемого поверхностного плазмонного резонанса (ППР), т.е. резкого увеличения интенсивности поглощения и рассеяния при определенной длине волны падающего света, попадающей в резонанс с собственной частотой колебаний электронного газа на поверхности частицы. Параметры

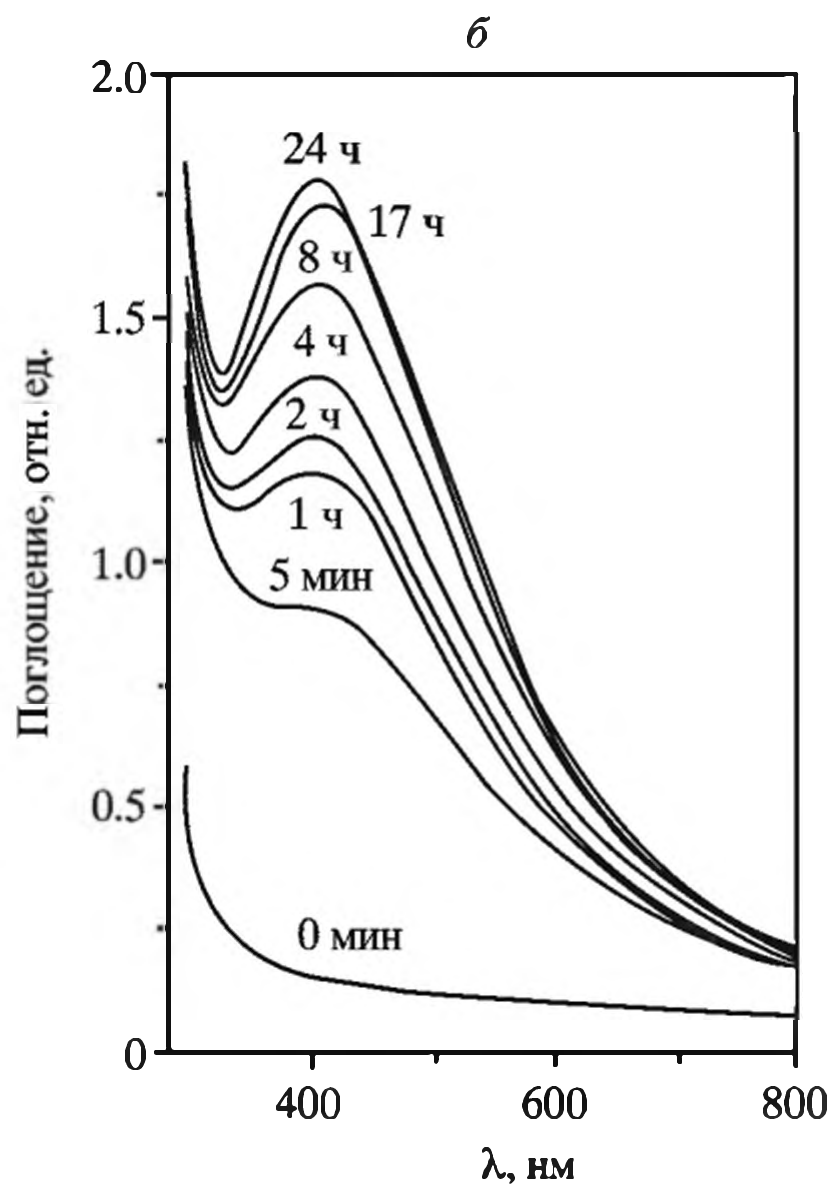
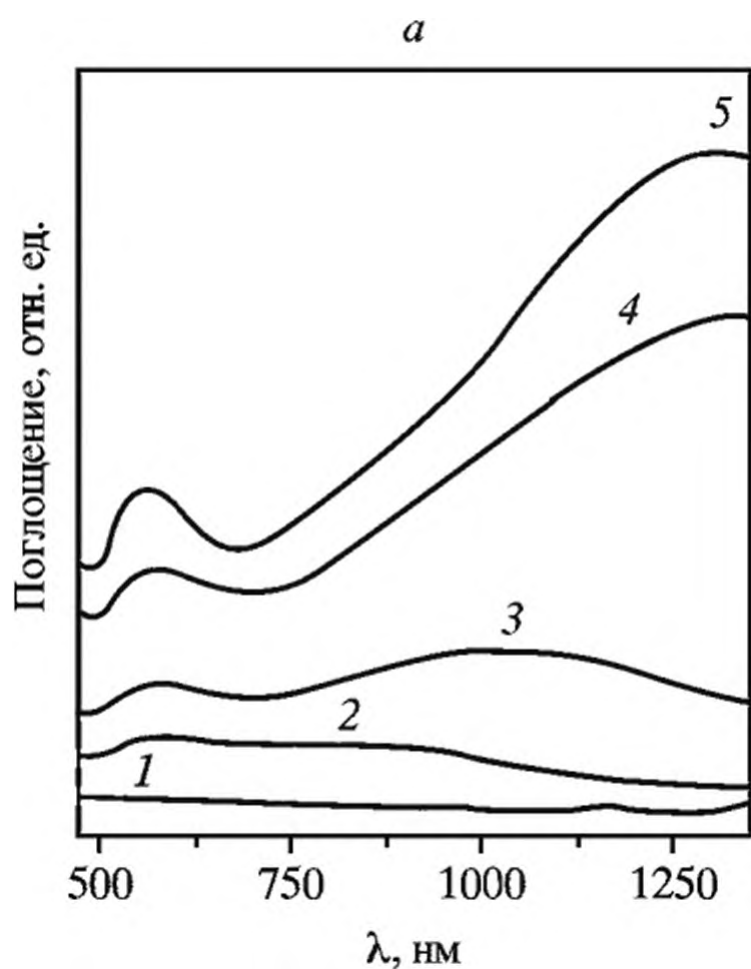


Рис. 1.19. *а.* UV-vis-NIR спектры поглощения наночастиц Au, измеренные в ходе реакции восстановления $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ экстрактом *Aloe Vera* за 5 (1), 7.5 (2), 8 (3) 9 (4) и 25 (5) мин
б. Эволюция UV-vis спектров полимерных щеток с наночастицами Ag при восстановлении

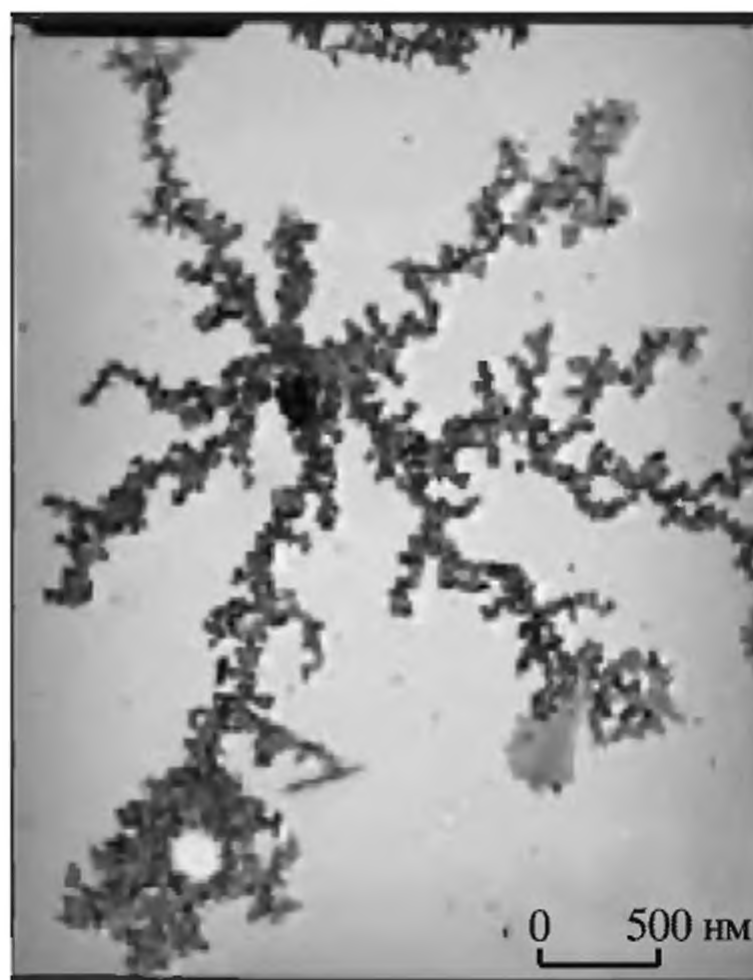


Рис. 1.20. ПЭМ микрофотография агрегатов коллоидной системы AgNO_3 -этанол-поливинилпирролидон

плазмонного резонанса (величина, положение в спектре и полуширина полосы) могут быть использованы для характеристики наночастиц и процессов их формирования, что позволяет успешно применять для исследования наиболее информативный метод электронной спектроскопии. Например, наночастицы серебра активно поглощают свет с максимумом полосы плазмонного резонанса в области 390–450 нм. Растворы наночастиц золота имеют максимум поглощения от 510 до 540 нм, наночастиц меди – при 550 нм [154].

Кинетика формирования наночастиц золота по данным УФ-видимой ближней ИК-спектроскопии при восстановлении HAuCl_4 представлена на

рис. 1.19, а [155]. Пик ППР при 560 нм монотонно возрастает в ходе реакции, после 7.5 ч реакции появляется новая полоса, локализованная при 817 нм, а к завершению реакции длинноволновое поглощение претерпевает дополнительный сдвиг в сторону красной части спектра. Такая эволюция спектра может быть связана с трансформацией агрегированных сферических наночастиц или анизотропных структур, размеры которых изменяются во времени.

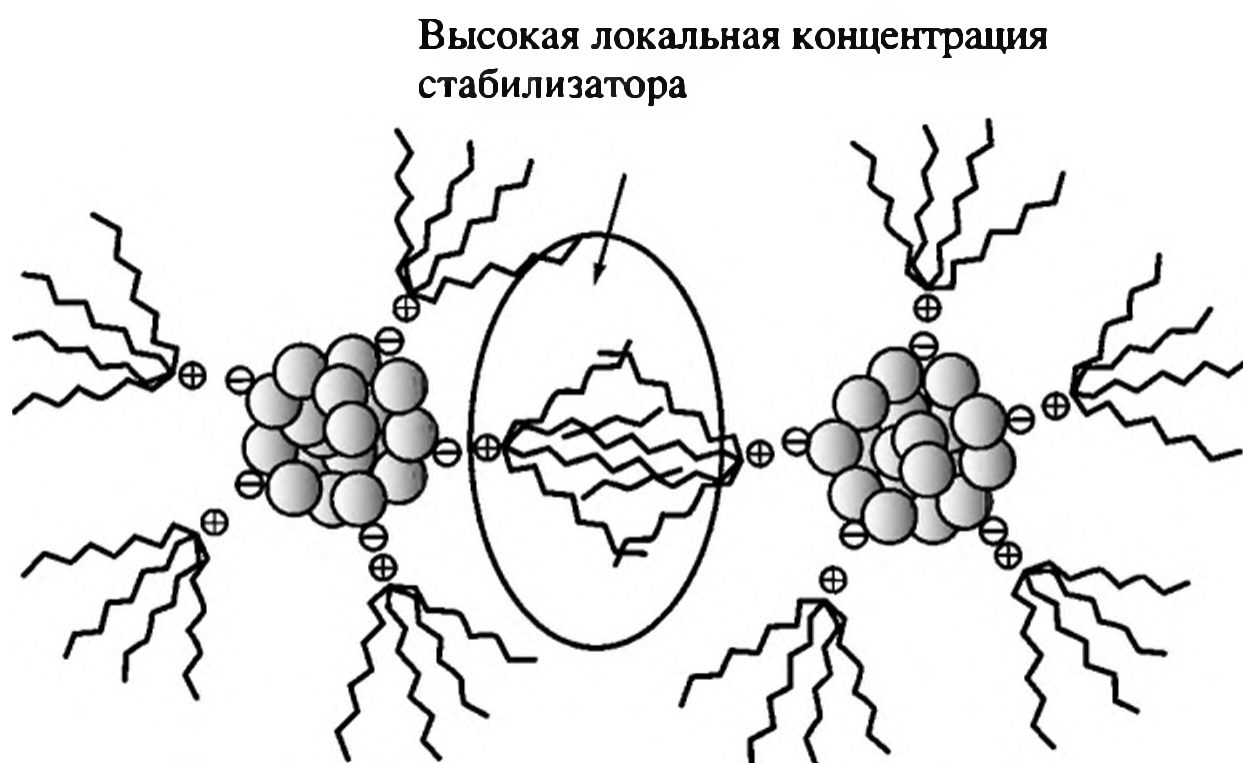
Например, появление дополнительного плазмонного пика в длинноволновой области спектра поглощения при облучении аргон-ионным лазером ($\lambda = 514.5$ нм) системы AgNO_3 -этанол-поливинилпирролидон связывают с формированием как крупных квазиэллипсоидных наночастиц, так и с агрегатами наночастиц Ag фрактального размера [156] (рис. 1.20).

Амплитуда плазмонного резонанса при 405 нм в системе полистирол-пр-(полиметакриловая кислота-блок-полиметилметакрилат)-нитрат серебра увеличивается в ходе восстановления и достигает максимума более чем за 24 ч [157], что позволяет эффективно контролировать кинетически рост наночастиц (см. рис. 1.19, б).

1.2.3. Восстановление *in statu nascendi* в полимерной матрице

Общие закономерности. В силу кинетической нестабильности наночастиц большинство препаративных методов их получения включают использование стабилизирующих агентов, которые адсорбируются на поверхности частиц. При стерической стабилизации, как отмечалось выше, агрегация частиц предотвращается посредством адсорбции больших молекул (полимеров или сурфактантов). По некоторым оценкам [158] эффективность стабилизации полимерами может быть выражена их протекторной величиной, которая для таких известных полимеров, как поли(N-винил-2-пирролидон, поли(виниловый спирт), поли(акриламид), поли(акриловая кислота) и поли(этилен-имин), составляет 50.0, 5.0, 1.3, 0.07 и 0.04 соответственно.

Помимо стерической стабилизации [159]:



полимерная молекула как макромолекулярный лиганд может связываться с поверхностью частицы посредством гетероатомов [160]. Как правило, восстановлению в среде полимерного темплата предшествует формирование макромолекулярного комплекса металлического прекурсора с полимерной

молекулой. Ключевым этапом в синтезе дендример-темплат/Ag-нанокompозита, например, является взаимодействие ионов Ag^+ с терминальными ОН-группами дендримера на основе 3,5-дигидроксобензилового спирта [161] (схема 1.1).

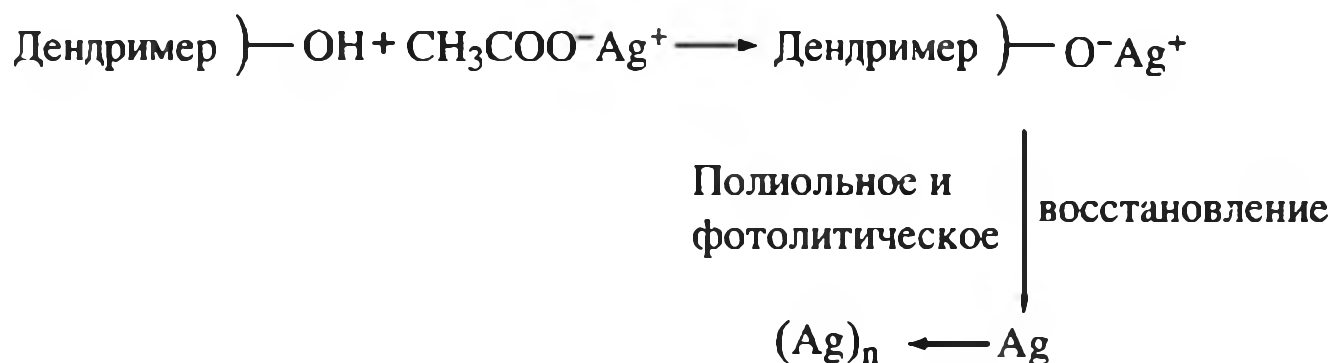
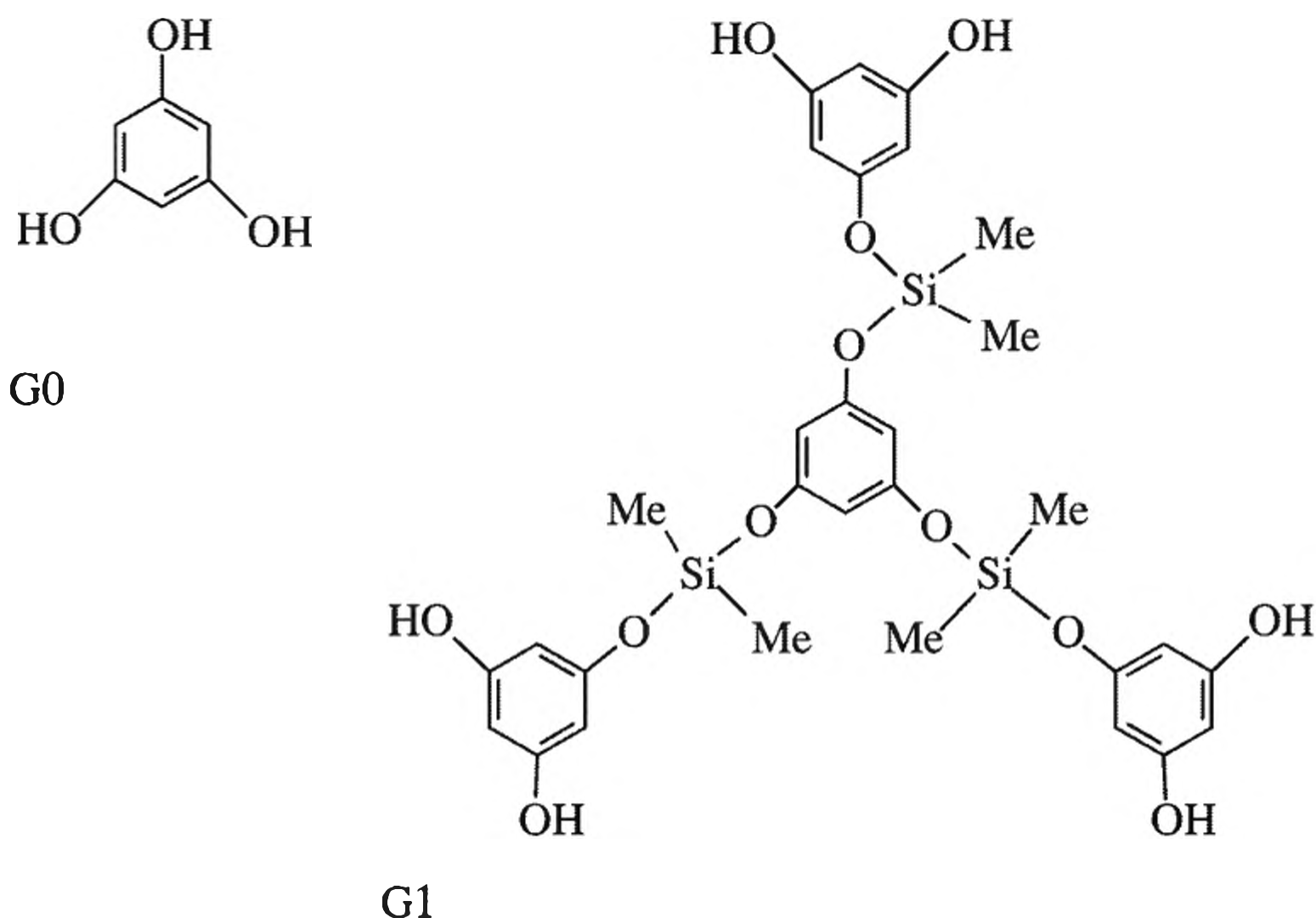
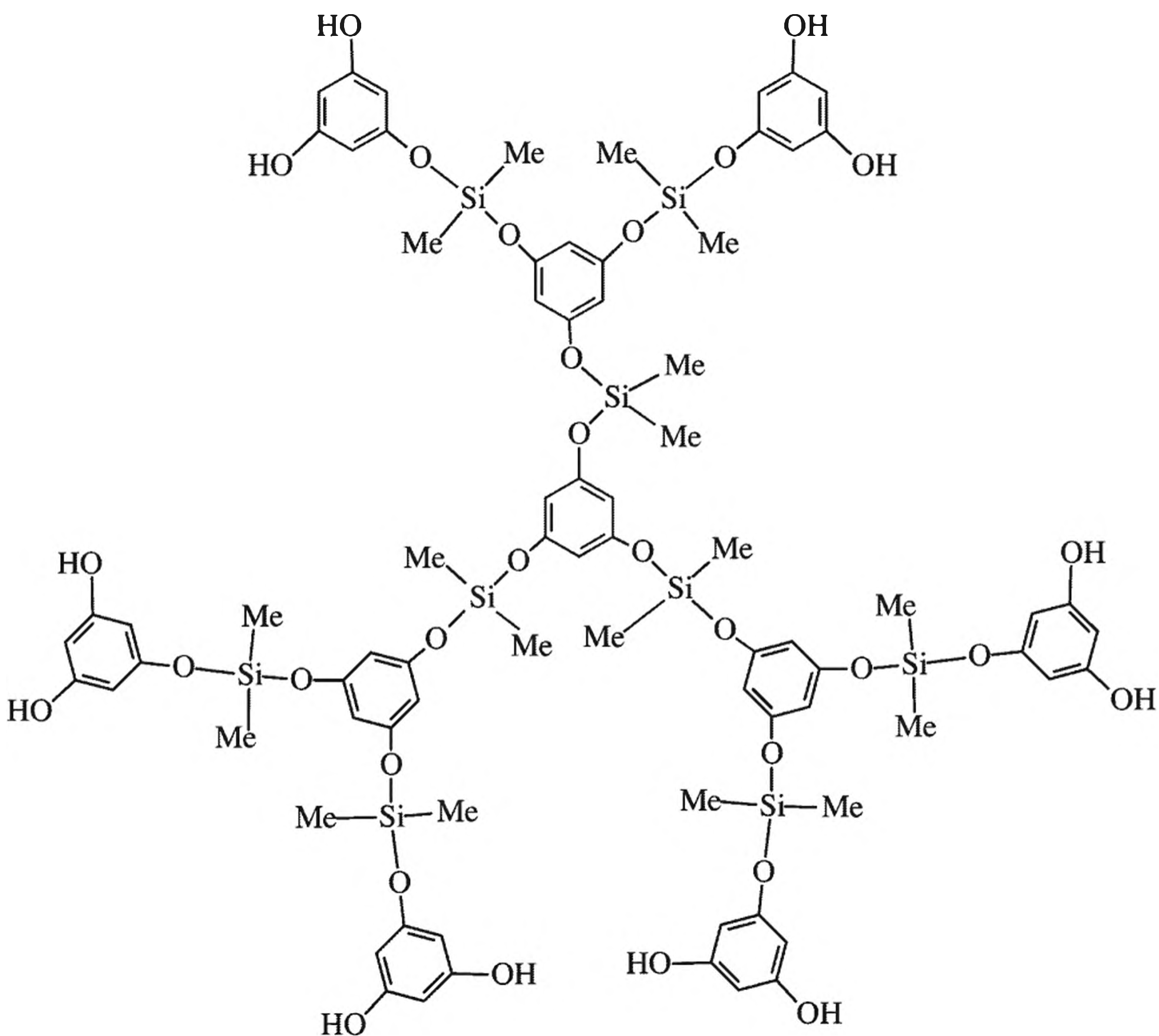


Схема 1.1. Получение дендример-темплат/Ag нанокompозита

Комплексообразование иона металла с функциональными группами дендримера и последующее восстановление подтверждается спектрометрически в области УФ-видимого диапазона и FTIR-спектроскопией. При формировании $\text{Au}_{13}\text{-G4-PAMAM-NH}_2$ наблюдали появление пика $\lambda = 300$ нм в электронном спектре, указывающего на связывание Au^{3+} с третичным амином, и плазмонного пика $\lambda = 500$ нм и полосы, соответствующей переносу заряда при 270 нм, на стадии восстановления макрокомплекса [162]. В ИК-спектрах также происходит сдвиг валентного колебания N-H-связи от 3255 до 3126 см^{-1} при координации и до 3132 см^{-1} – после восстановления; соответствующие изменения ν C=O равны 1645, 1653 и 1638 см^{-1} .

Диаметры наночастиц металла и их распределение по размеру увеличиваются с возрастанием числа генерации дендримера (G):





G2

Известно, что с увеличением G дендримеров наблюдается их агрегация [163, 164], что создает темплатные места различных размеров, в которых происходит рост наночастиц металлов. В случае поли(4-винилпирролидона) (ПВПр), наиболее широко используемого стабилизирующего и восстановительного агента в химических реакциях получения нанокомпозитов [165–167], защитный эффект связан с наличием свободной пары электронов атомов азота и кислорода в полярных группах ПВПр, благодаря донированию которых на sp-гибридные орбитали ионов металла формируются комплексные ионы [168] (схема 1.2). Два образующихся типа комплексов могут индуцировать различные процессы нуклеации [169]. Более того, предполагают, что связь между ПВПр и металлом сохраняется и после того, как ион металла будет восстановлен [169, 170]. Молекула ПВПр может предпочтительно адсорбироваться на определенных кристаллических гранях зародыша, тем самым ингибируя или ускоряя их рост и, следовательно, способствуя анизотропному росту наночастиц металла [108, 171].

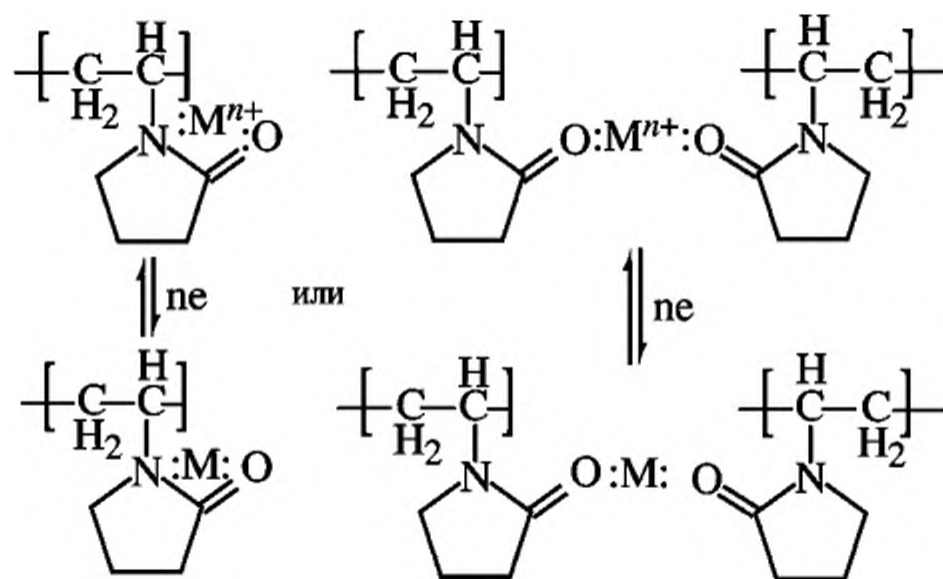


Схема 1.2. Комплексообразование ионов металлов с цепями ПВПр

Данная методология применима и для получения би- и мультиметаллических наночастиц. Например, схема синтеза Bi_2Te_3 включает координацию ионов Bi(III) и Te(III) с поливинилпирролидоном, формирование макрокомплекса и последующее восстановление в присутствии NaBH_4 [172] (схема 1.3).

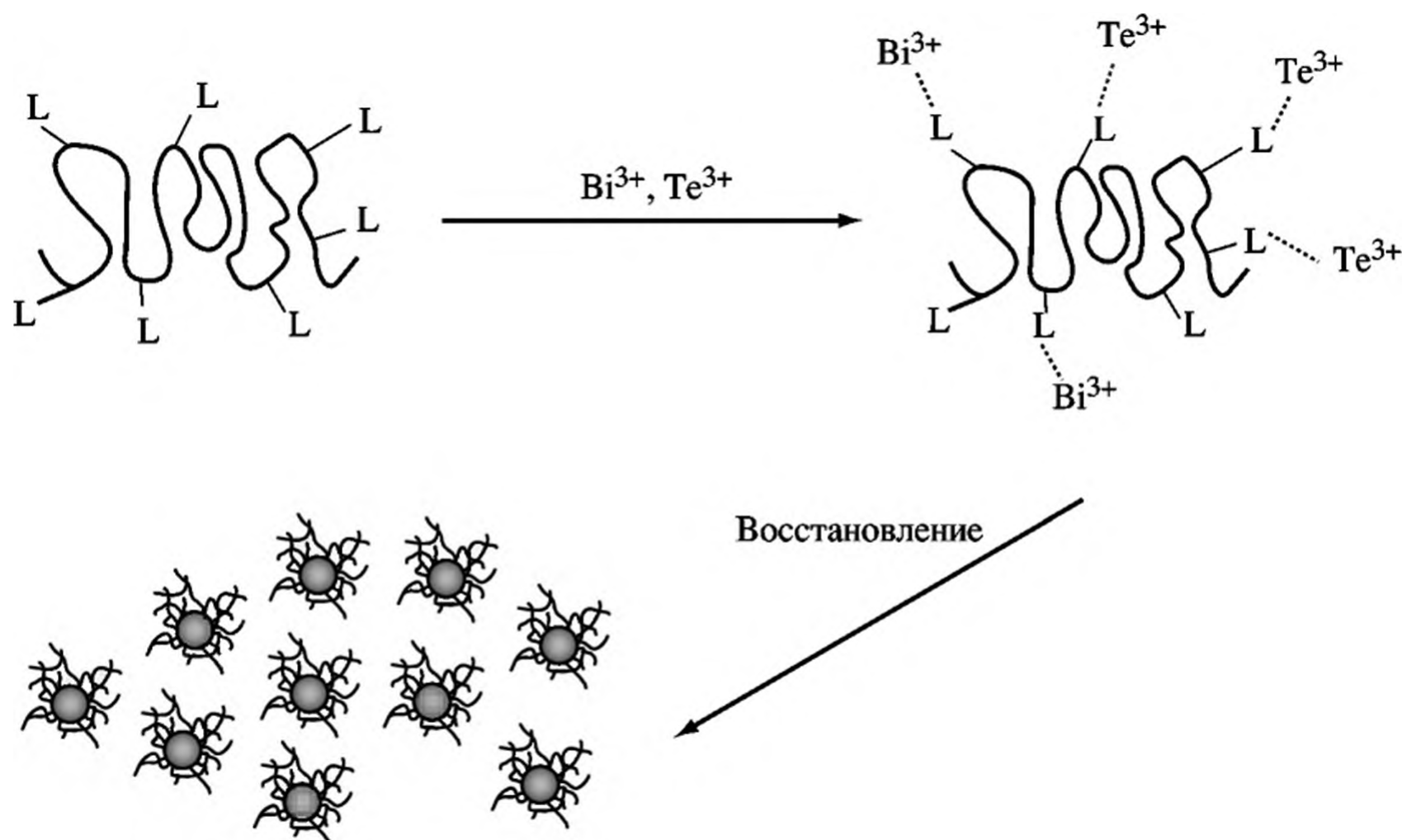


Схема 1.3. Получение биметаллических нанокомпозитов

Эффективными стабилизаторами формирующихся *in situ* наночастиц металлов могут выступать и мономерные молекулы, как продемонстрировано при получении дисперсий наночастиц Ag в среде метакриловых мономеров (2,2-бис[2-гидрокси-3-метакрилоксипроп-1-окси)фенил]-пропана, 2,2-бис[4-(2-метакрилоксиэтокси)фенил]-пропана, триэтиленгликольдиметакрилата) в качестве растворителя и стабилизирующего агента [173]. Полученные дисперсии стабильны до нескольких месяцев, они могут использоваться самостоятельно или же при последующей полимеризации таких систем

можно получать полимерные нанокомпозиты, которые представляют интерес как фильтры для оптических устройств или биоматериалы с улучшенными антимикробными свойствами и т.д.

В зависимости от способа синтеза, природы используемых прекурсоров и реагентов можно получать частицы с различными свойствами, размерами и формами. На простом примере синтеза наночастиц Ag при восстановлении нитрата серебра в различных полимерных средах и в присутствии различных восстанавливающих агентов [174] можно проиллюстрировать важность учета всех факторов и условий реакций. Коллоидные дисперсии серебра с размером частиц от 1 нм до 600 мкм получены в водном растворе под действием аскорбиновой кислоты, железоаммонийного цитрата, борогидрида натрия или гидрохинона. В качестве стабилизирующих сред были использованы полимеры различной природы, варьируя которые можно эффективно контролировать размеры и форму коллоидных частиц (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Синтез и характеристика Ag нанокомпозитов (0.2 М AgNO₃, 0.1 М водный раствор стабилизирующего агента, восстановитель – аскорбиновая кислота)

Стабилизирующий агент	Форма частицы	Размер частицы
—	Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц	2–4 мкм, 300–600 нм
Плюроник (Pluronic PE), (PEO–PPO–PEO-блок-сополимерный неионогенный сурфактант)	Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц	2–4 мкм, 300–600 нм
Плюрафак (Plurafac LF), (неионогенный сурфактант)	Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц	2–4 мкм, 300–600 нм
Гуммиарабиковый полисахарид	Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц	2–4 мкм, 300–600 нм
Лютенсит (LutensitA-ES) (натрий алкилфенольный сульфат (анионный сурфактант))	Тонкие большие пластины	—
Тамол (Tamol VS) (винилсульфонат Na)	Кристаллиты, листы	(5–6)–20 мкм
Эмульфор (Emulphor FAS 30) (алкилфенолятный эфир, натриевая соль)	Кристаллиты, листы, гексагоны, пластины, сферические частицы	(2–4)–3 мкм
Поливинилпирролидон	Гексагоны, пластины, сферические частицы	1–3 мкм – 300–500 нм

Таким образом, помимо природы и строения полимерного темплата, решающее значение на характеристики получаемых наночастиц, а также на структуру и свойства нанокомпозитов оказывают параметры реакции восстановления в полимерной матрице *in nascendi* (концентрация соли металла, стабилизирующего и восстанавливающего агентов, температура, кристалличность и размеры заранее приготовленных или полученных *in situ* зародышей и т.д.). Ниже рассмотрены некоторые из этих факторов.

Основные факторы регулирования реакции

Природа восстановителя. При использовании сильных химических восстановителей реакцию можно проводить в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Например, наночастицы серебра получены в растворе ПММА в 1,2-дихлорэтано, в который вводили аммиачный раствор оксида серебра (с концентрацией 10^{-2} – 10^{-4} М) в присутствии гидразингидрата ($2 \cdot 10^{-2}$ М) [175]. Додсциламин как восстановитель требует более жесткие условия. CdSe-наночастицы, стабилизированные карбазолсодержащими полибензилэфирными дендронами, получены восстановлением оксида кадмия додсциламином первоначально при нагреве ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) в вакууме с последующей термообработкой при $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота и быстрой инъекцией раствора селена и триоктилфосфина [176].

Концентрация полимерного лиганда. В работе [151] показано, что размеры и форма наночастиц меди в значительной степени зависят от содержания стабилизирующего лиганда – полиакриловой кислоты (ПАК). При низкой концентрации ПАК (1.0 мМ) наночастицы были преимущественно большого размера (~ 80 нм) и сферической формы. Если концентрация ПАК составляла 1.33 мМ, формировались кристаллические ограниченные (кубооктаэдрические) наночастицы с размером ~ 50 нм. При содержании ПАК 2.0 мМ средний размер наночастиц уменьшался до 30 нм, но при этом возрастала их полидисперсность. Интересно, что в аналогичных условиях, но с использованием в качестве стабилизирующего агента поливинилпирролидона (ПВПр), не удастся получить металлические наночастицы меди; синтез сопровождается формированием наночастиц Cu_2O даже в широком интервале pH [177].

При высокой концентрации ПВПр или короткой длине полимерных цепей ($M_n = 10\,000$) ионы серебра восстанавливаются на поверхности зародышевых частиц без дополнительного нагрева или какого-либо другого воздействия [178]. При этих синтетических условиях образуются однородные, звездообразные, мультиподные наночастицы с высоким выходом (100%) (рис. 1.21).

Использование поликристаллических наночастиц золота (15 нм в диаметре) в виде зародышей может продуцировать сфероидные или разветвленные наночастицы Au при простом варьировании экспериментальных условий реакции. Ключевым фактором, вероятно, является восстанавливающая способность самих молекул ПВПр, что влияет на кинетику восстановления Au и, следовательно, на скорость осаждения частиц Au на поверхности зародышей Au. Последовательные взаимодействия ПВПр через процессы адсорбции/десорбции и высокие мольные отношения винилпирролидоновых звеньев к атомам Au приводят к быстрому, кинетически контролируемому и предпочтительному росту вдоль определенных кристаллических граней, что в итоге завершается формированием звездообразных наночастиц.

Молекулярная масса полимерного лиганда. Возможность стерической стабилизации определяется тем, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных соединений сопоставимы с радиусом действия сил лондоновского притяжения или превышают его. Если предположить, что “диаметр” макромолекулы линейного полимера совпадает со среднеквадратичным расстоянием между ее концами, то соотношение между средним гео-

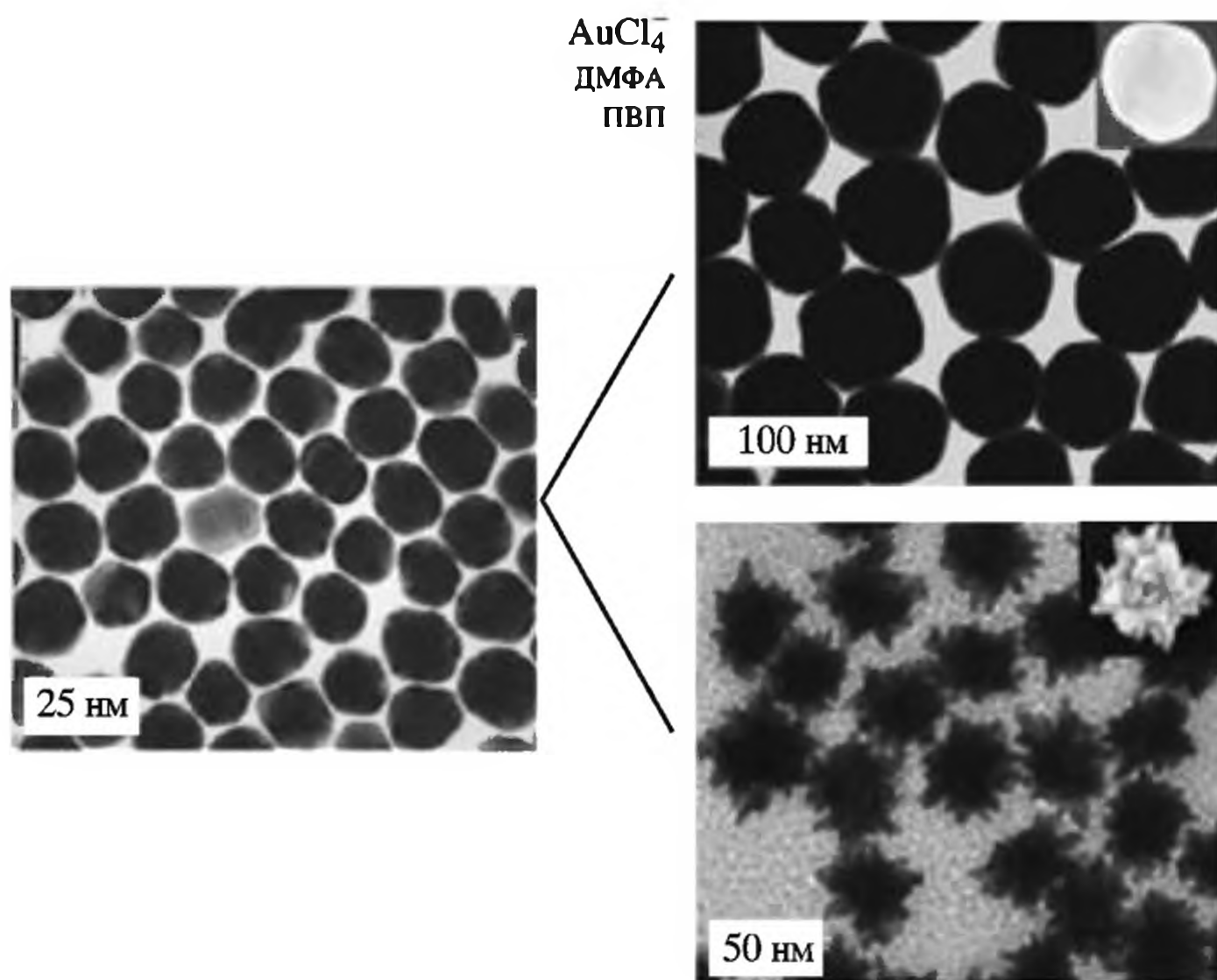


Рис. 1.21. Каталитический рост зародышей до сферических и звездообразных поликристаллитов Au при высоких концентрациях ПВПр



Рис. 1.22. Зависимость размера наночастиц Ni от молекулярной массы поли(N-винилпирролидона)

метрическим размером частицы $\langle r^2 \rangle^{0.5}$ и молекулярной массой полимера M можно передать [179] выражением

$$\langle r^2 \rangle^{0.5} \approx 0.06 M^{0.5}. \quad (1.10)$$

Для полимеров с $M = 10^4$ $\langle r^2 \rangle^{0.5} = 6$ нм, а при $M = 10^5$ эта величина составляет уже 20 нм. Следовательно, молекулы полимеров с $M > 10^4$ имеют как раз такие размеры, которые необходимы для стабилизации коллоидных частиц. Причем полимер с большей молекулярной массой, как это наблюдали [180] в системе наночастицы Ni-ПВП (рис. 1.22), обнаруживает более

эффективную способность к ограничению роста и агломерации.

Молекулярная масса полимера играет определяющую роль и в геометрии частиц. С использованием ПВПр с $M_w = 1\,300\,000$ синтезированы декаэдроны серебра с высоким выходом [168]. При уменьшении молекулярной массы ПВПр до $M_w = 40\,000$ формировались полидисперсные частицы, лишь 40% которых имели форму декаэдронов. В случае еще более низких молекулярных масс неизменно получали сферические наночастицы.

Суперкритические среды. Перспективным является подход, основанный на восстановлении металлосодержащих прекурсоров в полимерных матрицах в суперкритических средах [181–183]. Основной механизм заключается в диффузии раствора органического комплекса металла, растворимого, например, в сверхкритическом CO_2 , в полимерную матрицу, нерастворимую, но набухающую в этой среде. Последний факт позволяет широко варьировать природу полимера, например использовать различные дендримеры [184], природные полимеры, такие как хитозаны [185] и др. В качестве восстановительного агента для таких систем обычно используют H_2 , хорошо совмещающийся со сверхкритическим CO_2 . Изменяя плотность среды, можно дополнительно регулировать размер наночастиц, как это было продемонстрировано для наночастиц Au, синтезированных *in situ* в порах MCM-48 [186]. Размер формирующихся наночастиц составлял от 2 до 25 нм при давлении CO_2 17 и 7 МПа соответственно.

В общем случае стабилизирующее действие высокомолекулярного соединения определяется рядом дополнительных факторов, в частности степенью полимеризации, типом и числом функциональных групп, характером их распределения по цепи и т.д. Взаимодействие защитного полимера с формирующейся наночастицей может осуществляться адсорбцией (хемосорбцией) макромолекул к поверхности частиц. Физическая адсорбция обуславливается силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или водородными связями. Нековалентные взаимодействия наночастиц с макромолекулой весьма слабы – порядка 10^{-4} Дж/м². Таковы взаимодействия наночастиц с макромолекулами ПЭ, ПВХ, ПЭО и т.д. [24]. Молекулы полимера могут легко вытесняться из зоны взаимодействия в процессе броуновского движения частиц [187]. В частности, ПЭО слабо взаимодействует с металлическими поверхностями, поэтому является плохим стабилизатором для коллоидного золота [188]. В целях усиления стабилизирующих свойств полимеров иногда используют бинарные протекторные системы (например, ПВПр-додсциламин в полиольном синтезе наночастиц Ni [180]).

Полимерные цепи при хемосорбции могут образовывать ковалентные, ионные или координационные связи с атомами поверхностного слоя металла. Ниже рассмотрены отдельные полимерные системы, которые используются в качестве стабилизирующих сред в химических реакциях получения нанокompозитов и одновременно являются компонентами гибридных металлополимерных нанокompозитов.

Блок-сополимеры как нанореакторы для получения нанокompозитов. Блок-сополимеры образуют мицеллы в разбавленных растворах полярных растворителей или в неполярной органической среде. Мицеллы блок-сополимеров имеют четко выраженную структуру ядро–оболочка, состоящую из ядра (нерастворимого блока) и оболочки или короны из растворимого фрагмента сополимера. Методы получения блок-сополимеров, характеристики их состава и свойств хорошо освещены в литературе; имеется ряд монографий и обзоров, посвященных фундаментальным принципам их самоорганизации, особенностям строения, а также применению в синтезе наноматериалов [189–192]. Блок-сополимеры в растворе, а также в блочном состоянии (в виде

пленок) обнаруживают микрофазовое разделение с формированием разнообразных типов морфологических структур (сферы, стержни, везикулы, ламеллы, цилиндры и т.д.) (рис. 1.23) [191, 193, 194].

Форма мицелл может контролироваться различными факторами, такими как относительная длина блока, содержание иона, состав растворителей и т.д. В основном морфология зависит от соотношения длины блоков f и параметра сегрегации χN , где N – суммарная степень полимеризации $N = N_A + N_B$; χ – параметр Хаггинса, характеризующий величину сил отталкивания между полимерными блоками. Величина χ уменьшается с увеличением температуры по зависимости $\chi \sim 1/T$. Изменяя степень полимеризации, можно регулировать величину периода суперрешетки в широком интервале – от нескольких единиц до сотен нанометров.

На рис. 1.24 приведена такая зависимость для системы поли(бутадиен-блок-этиленоксид) (ПБ-ПЭО) [191]. Начальный участок зависимости соответствует короткоцепочечным неионогенным сурфактантам, что свидетельствует об универсальности их поведения и поведения блок-сополимеров.

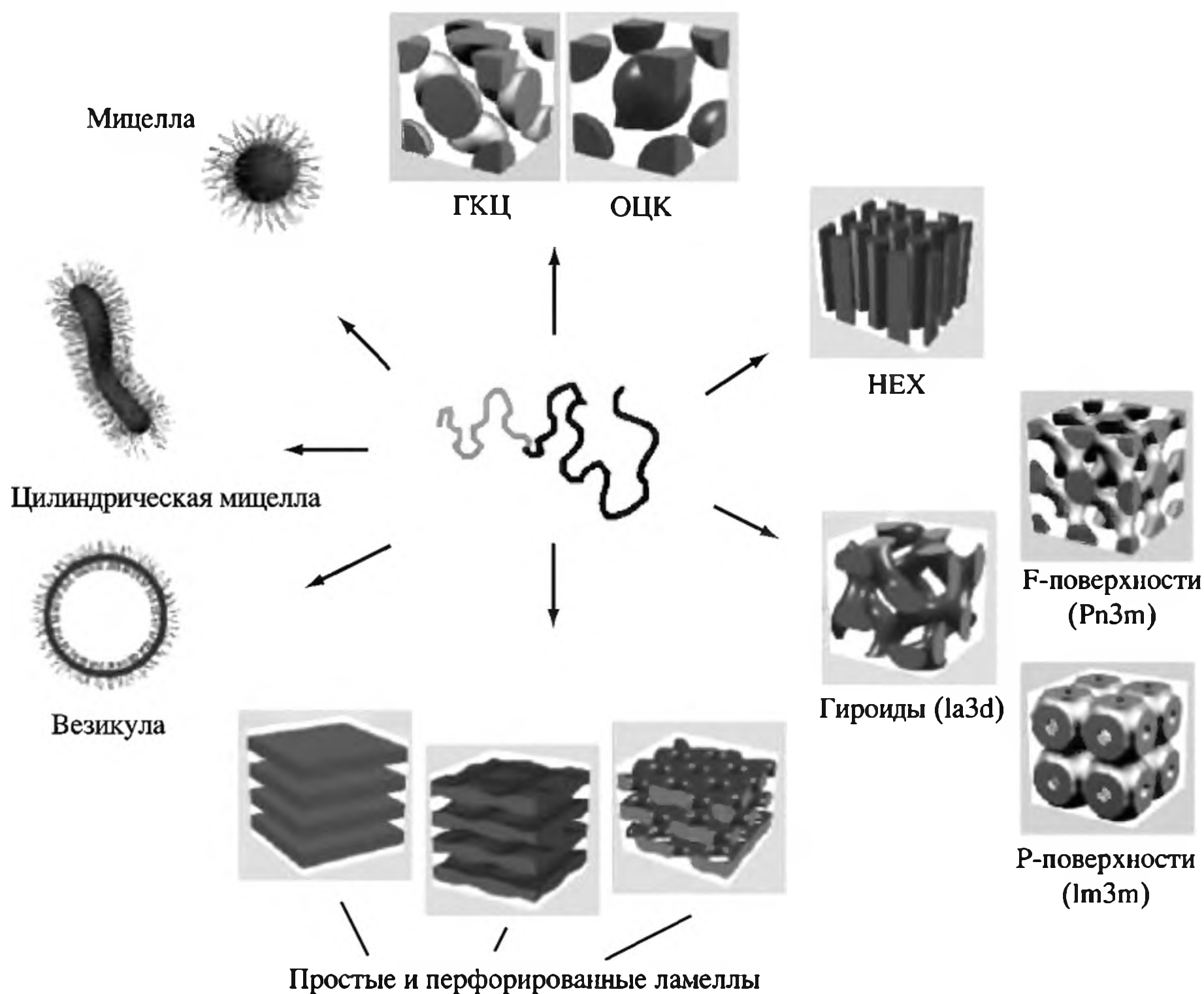


Рис. 1.23. Самоорганизованные структуры блок-сополимеров и сурфактантов (сферические мицеллы, везикулы, ГКЦ- и ОЦК-упакованные сферы, гексагонально-упакованные цилиндры (HEX), различные малые поверхности (гироиды, F-поверхности, R-поверхности), простые ламеллы и перфорированные ламеллы)

Рис. 1.24. Период решетки (d) как функция степени полимеризации (N) ПБ-ПЭО

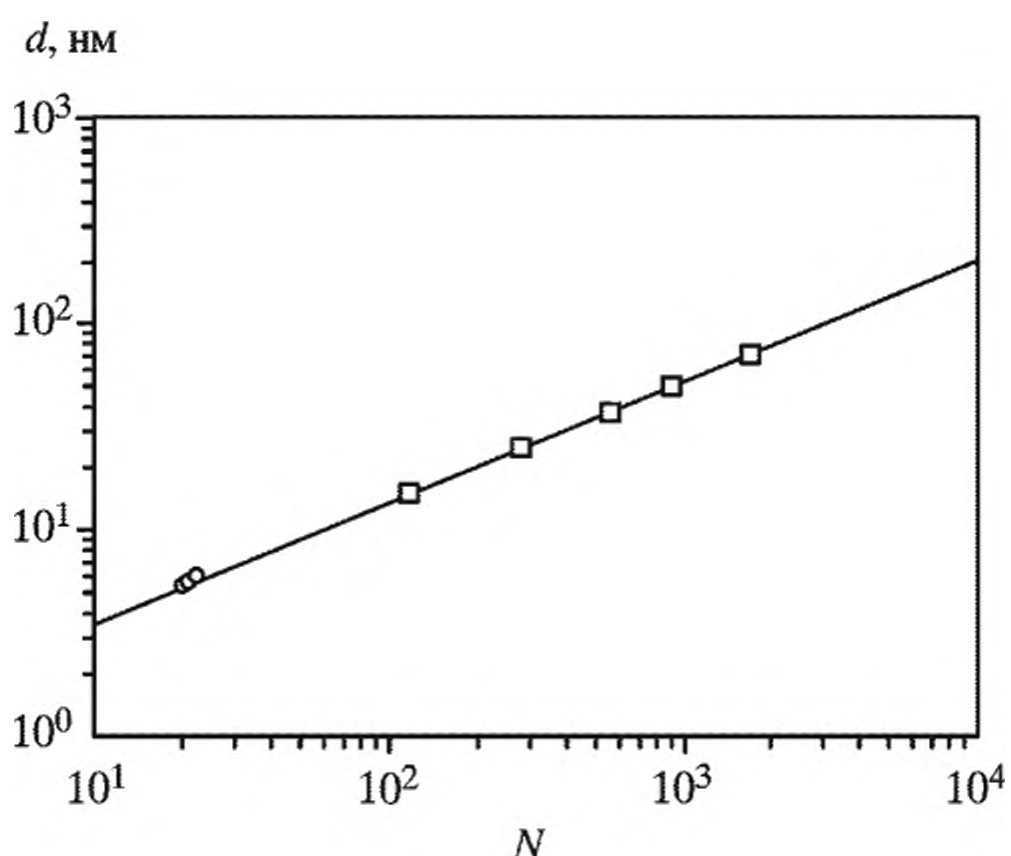
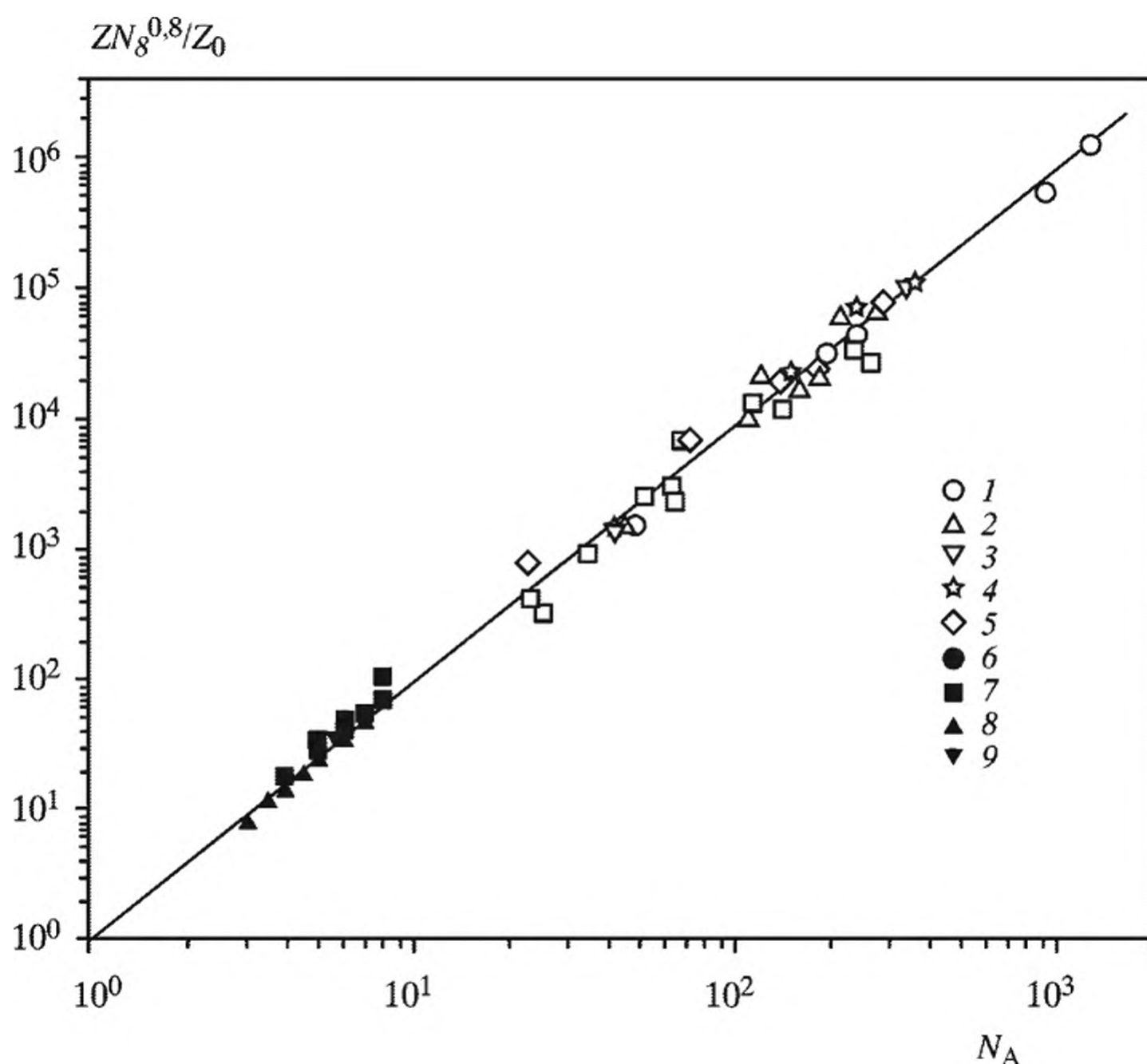


Рис. 1.25. Число агрегаций (Z) как функции степени полимеризации (N_A) нерастворимого блока

1 – diblock-сополимеры (PS-P4VP, PS-PMAC);
2 – triblock-сополимеры (PMAC-PS-PMAC);
3 – привитые сополимеры (PSMSA-g-PEO);
4 – PS-P2VP гетеролучевые звездообразные полимеры; 5 – PS-PAAC гетеролучевые звездообразные полимеры; 6 – неионные сурфактанты; 7 – катионные сурфактанты (RNM₃Br); 8, 9 – анионные сурфактанты (ROSO₃Na, RSO₃Na соответственно)



Согласно теоретическим предсказаниям, оно может быть описано следующим соотношением: $d \sim d_0 N^{2/3}$ ($d_0 \sim 0.9$ нм).

Зависимость числа агрегатов Z , т.е. числа блок-сополимеров в мицелле, от степени полимеризации растворимого блока, N_A , (рис. 1.25) описывается уравнением [191]

$$Z = Z_0 N_A^\alpha N_B^{-\beta}, \quad (1.11)$$

где $\alpha = 2$; $\beta \sim 0.8$; Z_0 зависит в основном от энтальпии смешения нерастворимого полимерного блока А и растворителя. Уравнение (1.11) применимо для

разных типов ди- и триблок-, прививочных и звездообразных сополимеров, а также для низкомолекулярных катионных и анионных сурфактантов, что подтверждает общность механизма их самосборки. Диаметр мицелл может напрямую определяться степенью полимеризации блоков, что является важным для контролируемого синтеза нанокolloидов.

Известно, что для жестких сфер $R_g = 0.778R_h$ (R_g – радиус инерции, R_h – гидродинамический радиус), а параметр R_g/R_h изменяется в зависимости от архитектуры частиц и их геометрии. В табл. 1.7 приведены значения параметра $\rho = R_g/R_h$ для макромолекул различной архитектуры.

Таблица 1.7. Морфология частиц полимеров и композитов

Тип морфологии и ее характеристики	$\rho = R_g/R_h$	Тип морфологии и ее характеристики	$\rho = R_g/R_h$
<i>Гомогенная сфера, статистический клубок, монодисперсный:</i>	0.788	<i>Звездообразный регулярный</i>	
		Θ-условия; $f = 4$	1.33
		Хороший растворитель, $f \gg 1$	1.079
Θ-условия	1.50	<i>Жесткие стержни:</i>	
Хороший растворитель	1.78	монодисперсные	>2.0
<i>Статистический клубок, полидисперсный ($z = 1$)</i>		полидисперсные	>2.0
Θ-условия	1.73		
Хороший растворитель	2.05		

В целом величина ρ тем больше, чем менее компактна и более анизотропна частица. Например, для системы PS(300)-*b*-P[2VP–Au_{0.5}(300)] наблюдается агрегация наночастиц золота с увеличением R_g и параметра ρ , т.е. можно предположить, что концентрация, при которой R_g и R_h начинают увеличиваться, соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) блок-сополимера [195]. Более того, чем длиннее блок, формирующий ядро, тем ниже ККМ блок-сополимера, если при этом длина полимерных цепей короны примерно одинакова.

Согласно теоретическим положениям, внедрение частицы или молекулярного растворенного вещества в сурфактантную мицеллу должно сопровождаться возмущением исходной структуры мицеллы и набуханием ее ядра [196, 197]. Тем не менее, если концентрация растворенного вещества мала, то структура сурфактантной мицеллы определяется в большей степени молекулярными свойствами сополимера. Напротив, организация полимерного сурфактанта на макроскопической поверхности в селективных растворителях зависит от множества факторов, включая относительное сродство каждого блока сополимера к поверхности и к растворителю, длину блоков, межфазную поверхность и концентрацию полимера. Эти факторы значительно влияют на толщину и регулярность сурфактантного слоя. Важное допущение многих теорий адсорбции состоит в том, что кривизна поверхности мала по сравнению с длиной цепи полимера и толщины пленки. И, как следствие, неясно, какой тип структуры монослоя формируется блок-сополимером на сильно изогнутой поверхности наночастицы (адсорбированный слой, мицелла или

иное). Показано [198], что кривизна поверхности оказывает влияние на толщину адсорбционного слоя тогда, когда радиус кривизны достигает значения радиуса инерции полимера ($\rho/R_g \approx 1$). Полагают, что существует диапазон размеров частиц, свыше которого полимерные сурфактанты обнаруживают сочетание поверхностной адсорбции и мицеллизации [199]. Иными словами, организация блок-сополимеров на поверхности наночастицы может быть в виде привитого слоя, если размер наночастицы крупный, или же в виде мицеллы, если размер частицы мал. Для наночастиц Au, размер которых больше 10 нм, формирование структуры ядро–оболочка (Au@ПС-блок-ПАК) хорошо описывается общей моделью адсорбции полимеров [200]. Толщина слоя зависит не от абсолютной концентрации полимера или наночастиц Au, а от их относительного количества. Если размеры наночастиц Au малы, они как молекулярные образования растворяются в ядре мицеллы полистирол-блок-поли(акриловая кислота) (схема 1.4).

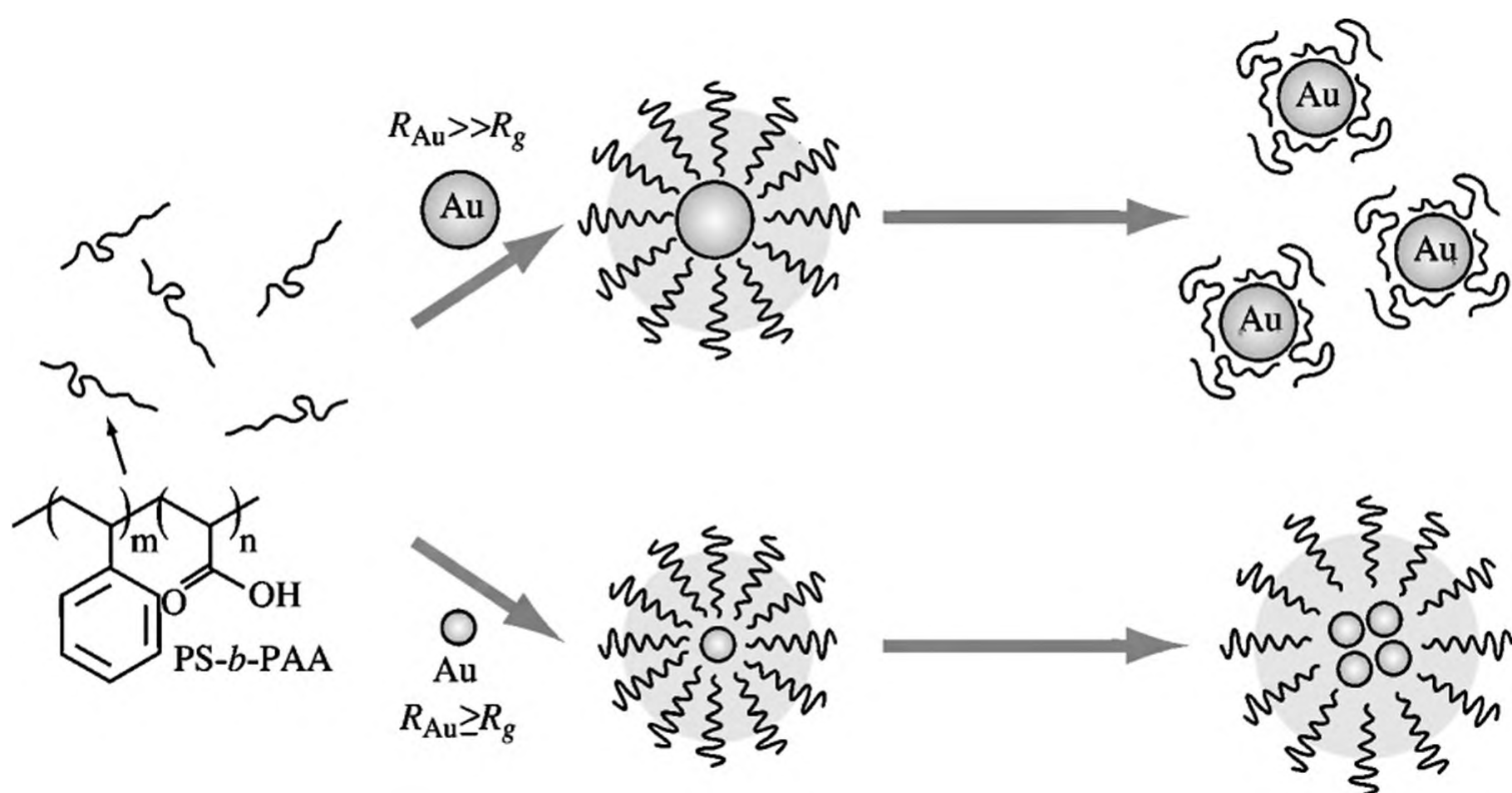


Схема 1.4. Формирование адсорбционных слоев и мицеллярной структуры в блок-сополимерных нанокompозитах

Относительная и абсолютные длины блоков сополимеров также влияют на структуру адсорбированного полимерного слоя. Умеренно асимметричные и симметричные сополимеры (ПС₁₅₉-блок-ПАК₆₂, ПС₄₉-блок-ПАК₅₄) не адсорбируются на поверхности наночастиц, в то время как сильно асимметричные полимеры (ПС₂₅₀-блок-ПАК₁₃, ПС₁₆₀-блок-ПАК₁₃, ПС₁₀₀-блок-ПАК₁₃, ПММА₂₄₀-блок-ПАК₁₃) формируют толстую сурфактантную оболочку.

В качестве полимерных темплатов и стабилизаторов широкое применение в синтезе коллоидов металлов нашли различные виды блок-сополимеров: в частности, блок-сополимеры стирола с полиакриловой кислотой [193], 2- и 4-винилпиридином [195, 201–203], сополимеры полиэтиленоксида с 4-винилпиридином [204] и поли(3-капролактоном) [205] и др. К блок-сополимерам рассматриваемого типа относятся и многие представители звездообразных сополимеров (AB)_n с *n* диблочных ветвлений, которые могут формировать

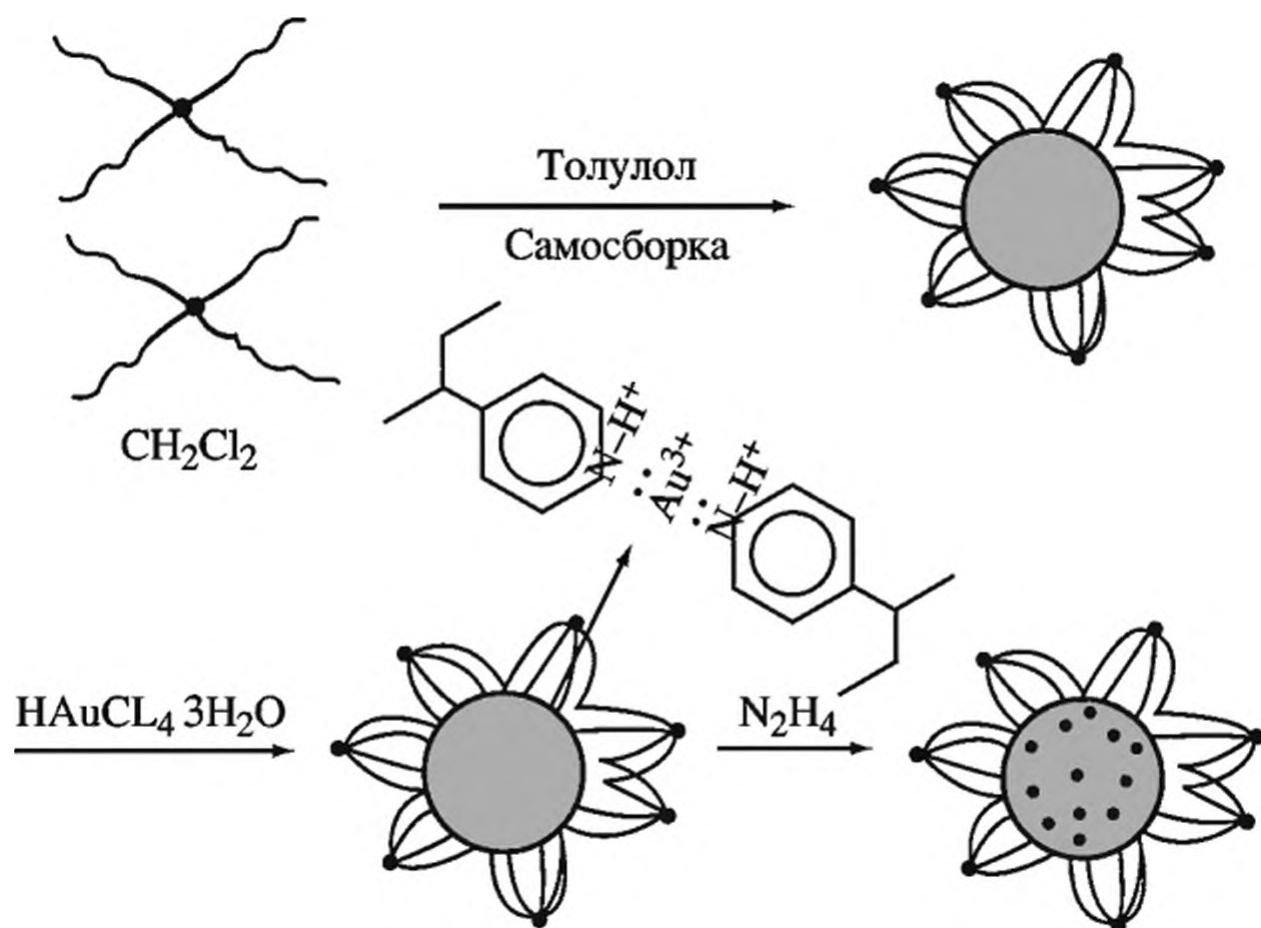


Схема 1.5. Схема формирования обратных мицелл и полимерного нанокомпозита

обратные мицеллы сложного строения [203, 206–208]. Мицеллы такого типа имеют мономолекулярное строение. Так, (ПС-блок-П4ВП)₄ мицеллы с лепестковой структурой образуются при добавлении в раствор (ПС-блок-П4ВП)₄ в CH₂Cl₂ толуола (схема 1.5) [206]. При этом внешние блоки (цепи П4ВП) образуют ядро, а цепи ПС (внутренние блоки) выступают как лепесткообразная оболочка. Интересно отметить, что независимо от длины цепей П₄ВП мицеллы сохраняют сферическую форму ($R_g/R_h = 0.82$, где R_g – радиус инерции; R_h – гидродинамический радиус, см. табл. 1.8), хотя известно, что при высоких значениях R_g/R_h PS-*b*-P4VP имеет цилиндрическую морфологию [209].

Таблица 1.8. Параметры мицелл блок-сополимеров [206]

Образец	D_h , нм	R_g , нм	R_g/R_h	D_h^{com} , нм	R_g^{com} , нм	R_g/R_h^{com}
(ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₁₂) ₄	26.4	8.4	0.64	39.0	20.7	1.06
(ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₃₂) ₄	44.3	13.6	0.61	51.5	21.3	0.83
(ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₆₄) ₄	74.0	30.4	0.82	59.0	24.0	0.81
Примечание. D_h , R_g , R_g/R_h – параметры обратных мицелл; D_h^{com} , R_g^{com} , R_g/R_h^{com} – данные для комплексных мицелл.						

Плотная структура лепестковоподобной структуры препятствует взаимодействию звеньев П4ВП между двумя соседними мицеллами, препятствуя тем самым их агрегации. Наночастицы, формирующиеся в таких темплатах, имеют узкое и гомогенное распределение по размеру и в пространстве матрицы (2.5 ± 0.2 , 2.4 ± 0.3 и 2.0 ± 0.2 нм).

Рассматриваемая методология синтеза нанокомпозитов базируется в основном на использовании в качестве темплата уже сформированных и хорошо организованных блок-сополимерных мицелл. Однако имеются системы, в которых формирование мицелл происходит и в “хороших” для блок-сополимеров

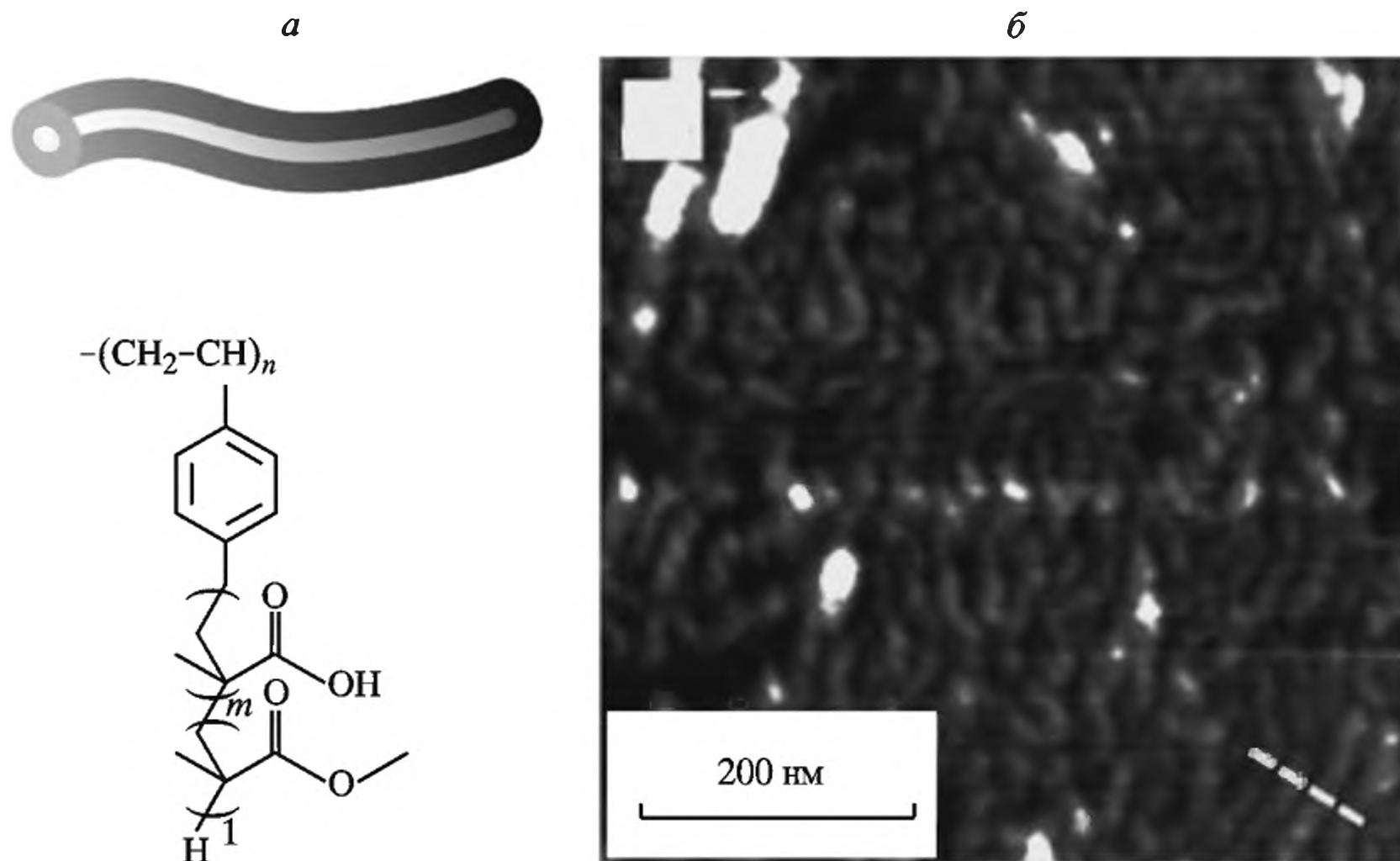
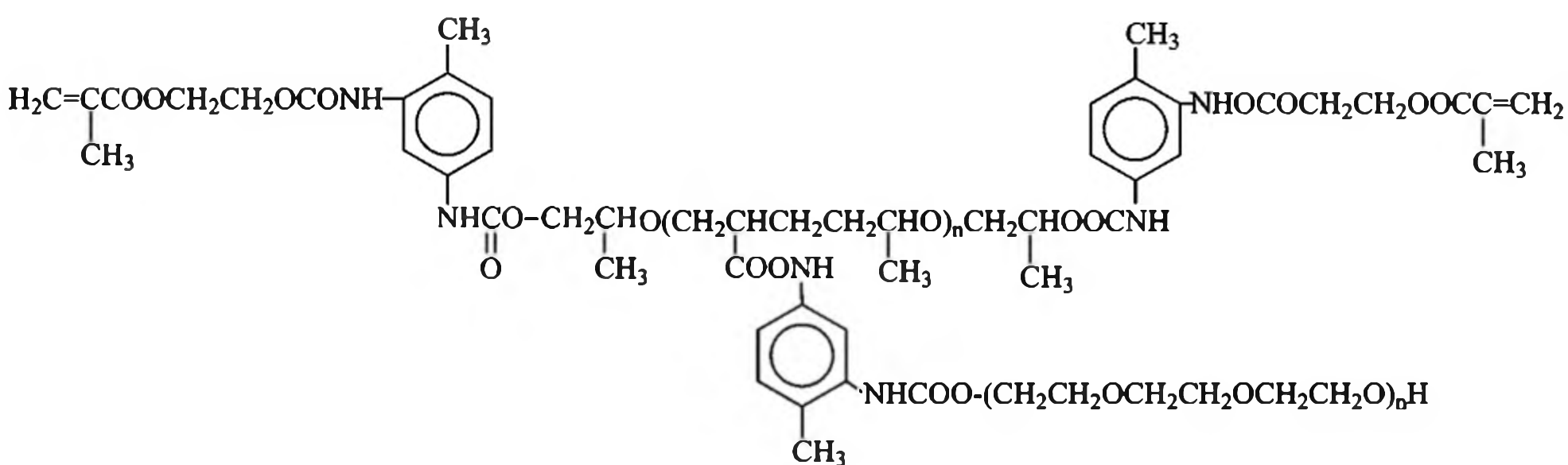


Рис. 1.26. Схематическая структура (а) и АСМ снимок (б) амфифильного сополимера ПС-*пр*-(ПМА-блок-ПММА) со структурой двойного цилиндра

растворителях благодаря взаимодействию неорганического иона с сополимером или так называемой ион-индуцированной мицеллизации [210–213]. Влияние ионов металлов и наночастиц на процессы самосборки остаются во многом неясными.

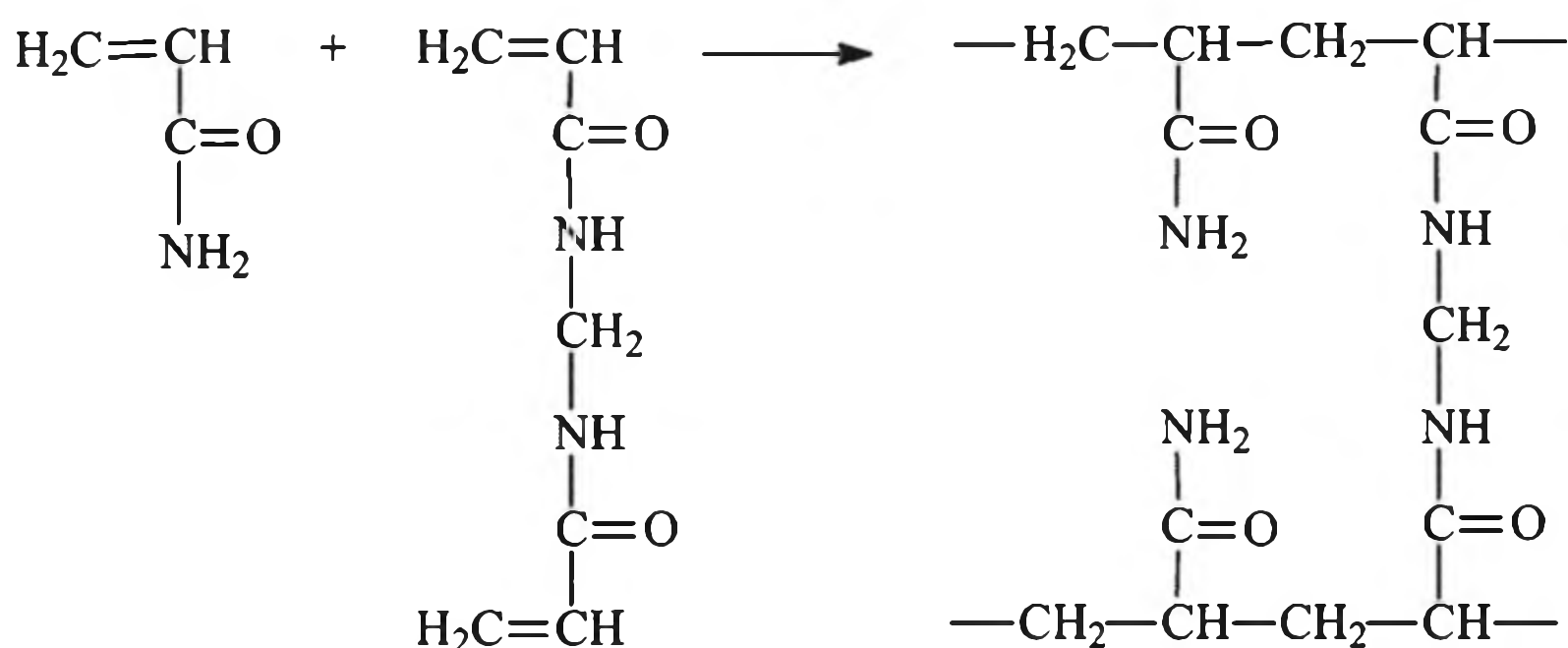
Мягкие условия синтеза позволяют получать нанокомпозиты серебра на основе сополимера полистирол-*пр*-(полиметакриловая кислота-блок-полиметилметакрилат) (ПС-*пр*-(ПМА-блок-ПММА)), растворимые в органических растворителях [157]. Растворимости способствует специфическое строение полимерного темплата в виде двухслойных цилиндров (рис. 1.26). Однако формирующиеся наночастицы имеют достаточно широкое распределение по размеру (7.5 ± 2.3 нм). В подобных системах, изменяя степень микрофазового разделения и варьируя тип растворителя или молярные соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов, можно контролировать размер частиц и их морфологию. В случае поли(уретанакрилат-стирол) сополимера, содержащего поли(пропилен)- и полиэтиленоксидные фрагменты:



комплексообразование ацетата кадмия с гидрофильной полиэтиленоксидной цепью способствует формированию нанодоменной структуры с последующей ее фиксацией в ходе сополимеризации [214], что в целом увеличивает микрофазовое разделение.

Гидрогели. Полимерные гидрогели, действующие как нанореакторы в синтезе коллоидных наночастиц металлов, привлекают значительное внимание исследователей благодаря их потенциальному применению в катализе [215, 216], фотонике [217], медицине (доставка лекарств [218], биомедицине [219]. В последнем случае определяющее значение имеет биосовместимость полимеров с биомолекулами и тканями (см. главу 6).

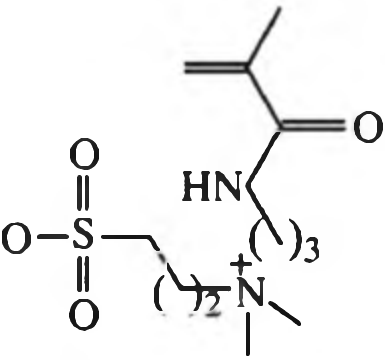
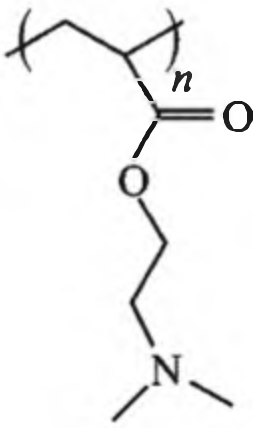
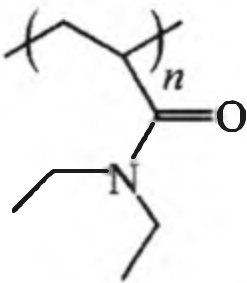
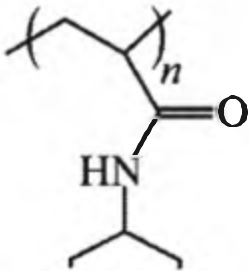
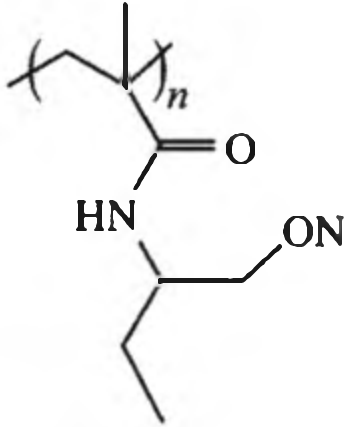
Действительно, значительные свободные пространства в сшитой полимерной сетке в набухшем состоянии действуют как нанореакторы при нуклеации и росте наночастиц. Показано, что размер и морфология наночастиц могут контролироваться концентрацией сшивающего агента и функциональностью геля [220–222]. Полиакриламидные (ПААм) гели весьма эффективны для синтеза наночастиц [223–227]. Обычно ПААм гели получают полимеризацией ААм в присутствии бифункционального сшивающего агента, например *N, N'*-метиленбисакриламида:



Ионы металла связываются с функциональными группами сшитого полимера, образуя макромолекулярные комплексы, их концентрацию можно варьировать в достаточно широких пределах. В некоторых случаях ионы металла вводят уже на стадии полимеризации, получая *in situ* металл-полимерный комплекс, который затем восстанавливается [228, 229].

Особый интерес для создания нанокомпозитных материалов представляют микрогели, обладающие откликом на внешние воздействия (рН, температуру, ионную силу и т.д.) [230–232]. Наиболее часто используемый температурно-чувствительный компонент в металл/микрогель нанокомпозитах – это поли(*N*-изопропилакриламид) (PNIPAAm). Температура фазового перехода (нижняя критическая температура растворения, НКТР) PNIPAAm составляет 32–34 °С, и она может тонко регулироваться при сополимеризации с другими мономерами (табл. 1.9) [233]. В качестве активных центров для связывания ионов металлов в таких микрогелях могут выступать такие сомомеры, как акриловая кислота [234], метакриловая кислота [235], акриловая кислота-2-гидроксиэтил акрилат) [236], 2-аминоэтилакрилат [237] и др.

Таблица 1.9. Примеры полимеров с откликом на температурное воздействие, получаемые RAFT полимеризацией [233]

Полимер	Природа отклика	<i>T</i> , °C
	ВКТР	12
	НКТР	50
	НКТР	26–35
	НКТР	32
	НКТР	30
<p><i>Примечание.</i> RAFT – обратимая передача цепи по механизму присоединения-фрагментация.</p>		

Гибридный Ag/поли[N-изопропилакриламид-(малсаткарбоксиметилхитозан)] нанокомпозит получен восстановлением NaBH₄ соли серебра в среде микрогеля [238] (рис. 1.27). Полученные частицы проявляют стабильность в широком интервале рН (2–10) и температуры (15–50 °C). Гибридные нанокомпозиты с наночастицами серебра обнаруживают аналогичный НКТР, что и исходный полимерный микрогель (рис. 1.28).

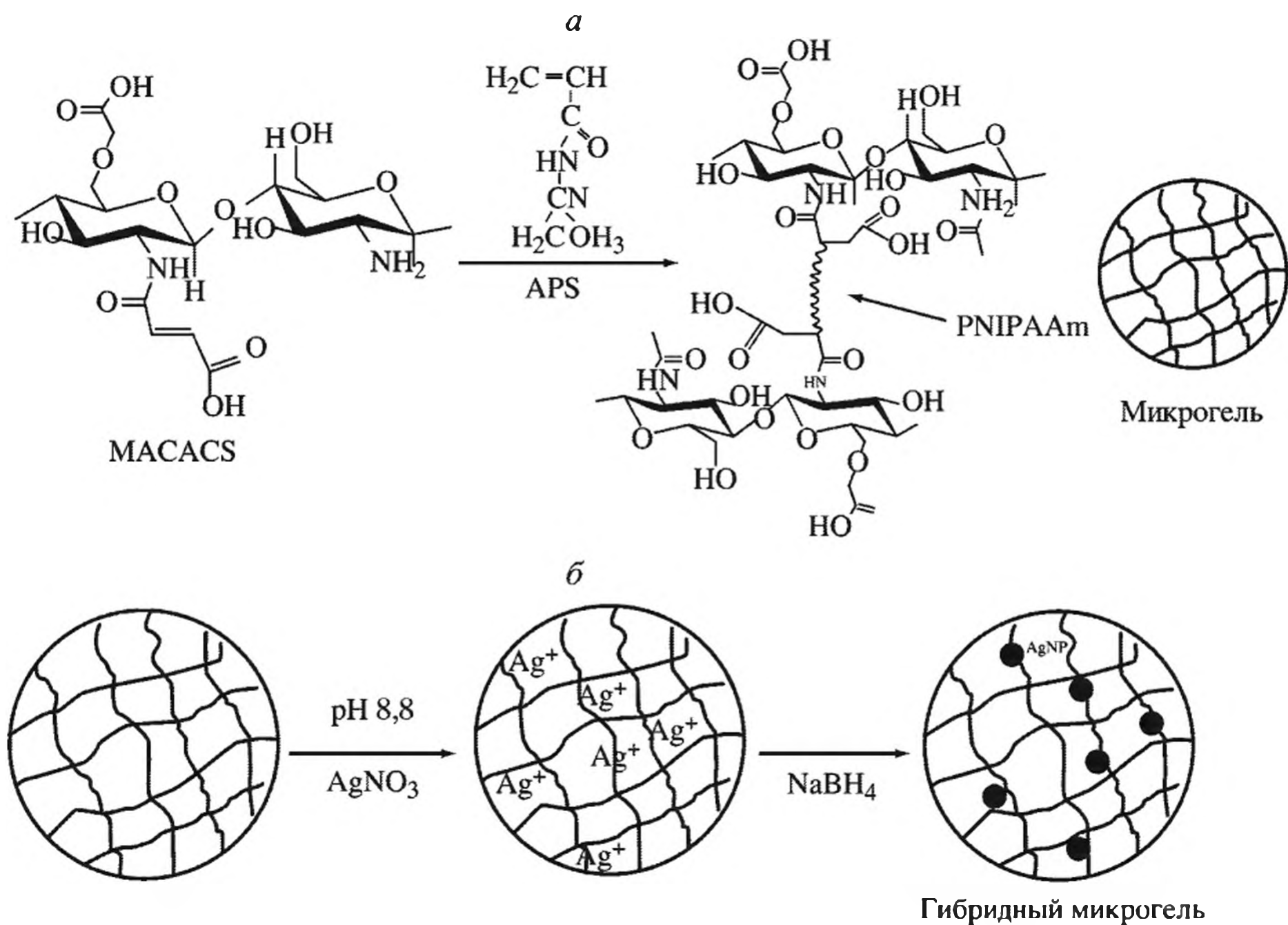


Рис. 1.27. Схема синтеза микрогеля PNIPAAm/MACACS (*a*) как микрореактора для *in situ* формирования Ag наночастиц (*b*)

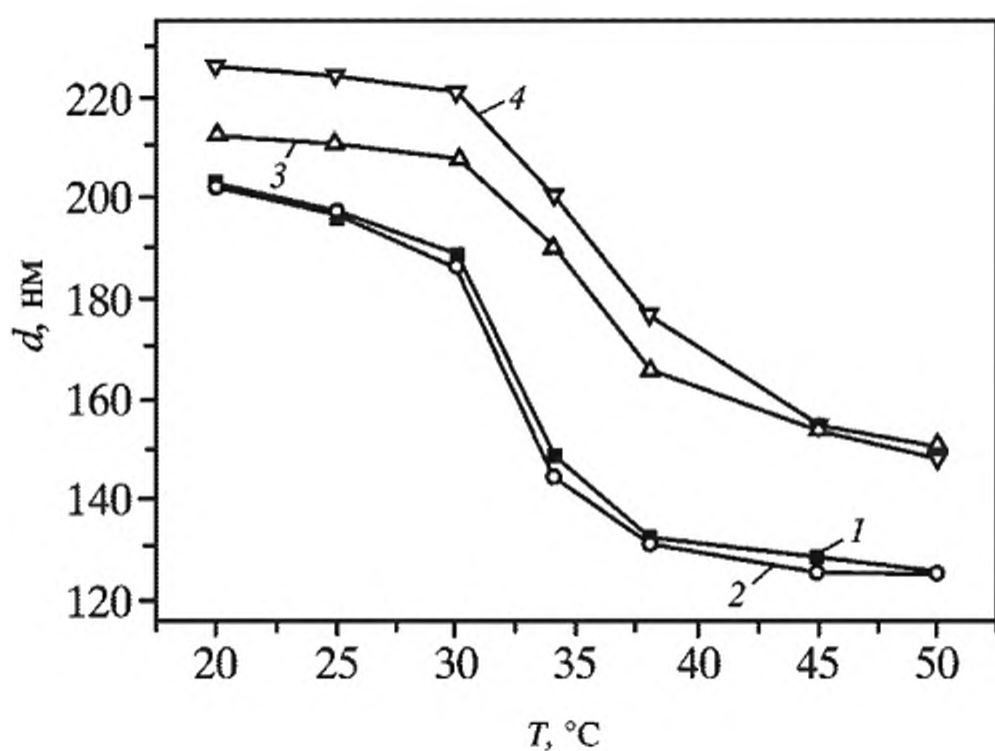
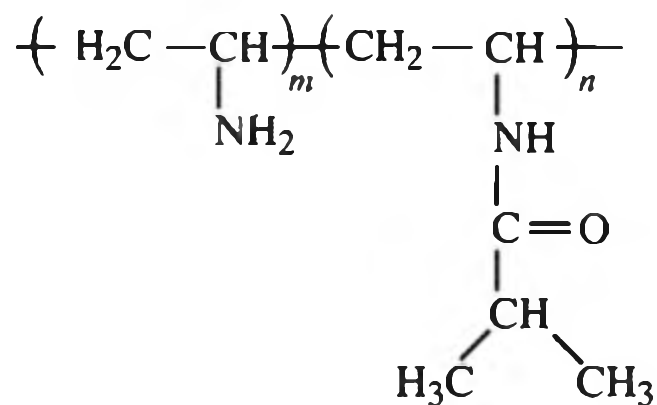


Рис. 1.28. Температурная зависимость гидродинамических диаметров микрогелей с наночастицами Ag и без них при pH 3 и 8

1 – CPNCS, pH 3; 2 – Ag CPNCS, pH 3; 3 – CPNCS, pH 8; 4 – Ag CPNCS, pH 8 CPNCS – поли[N-изопропилакриламид/(малсаткарбоксиметилхитозан)-(N,N-метилсн-бис-акриламид)]

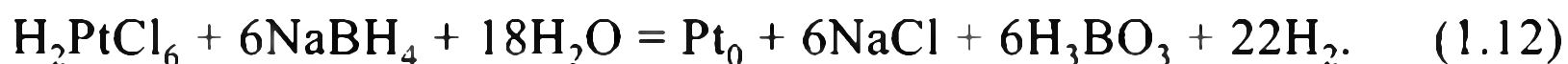
Температуры фазового перехода гибридного нанокompозита составляли 32 и 35 °C при pH 3 и 8 соответственно. Для системы коллоидная Pt/поли[(виниламин)-*co*-(N-винилизобутирамид)] температура флокуляция на 0.2–1.6 °C ниже, чем НКТР исходного сополимера и различие усиливается с увеличением содержания виниламинного сомономера [239]:



$m = 4.1, 8.3$ и 19.8 мол. %

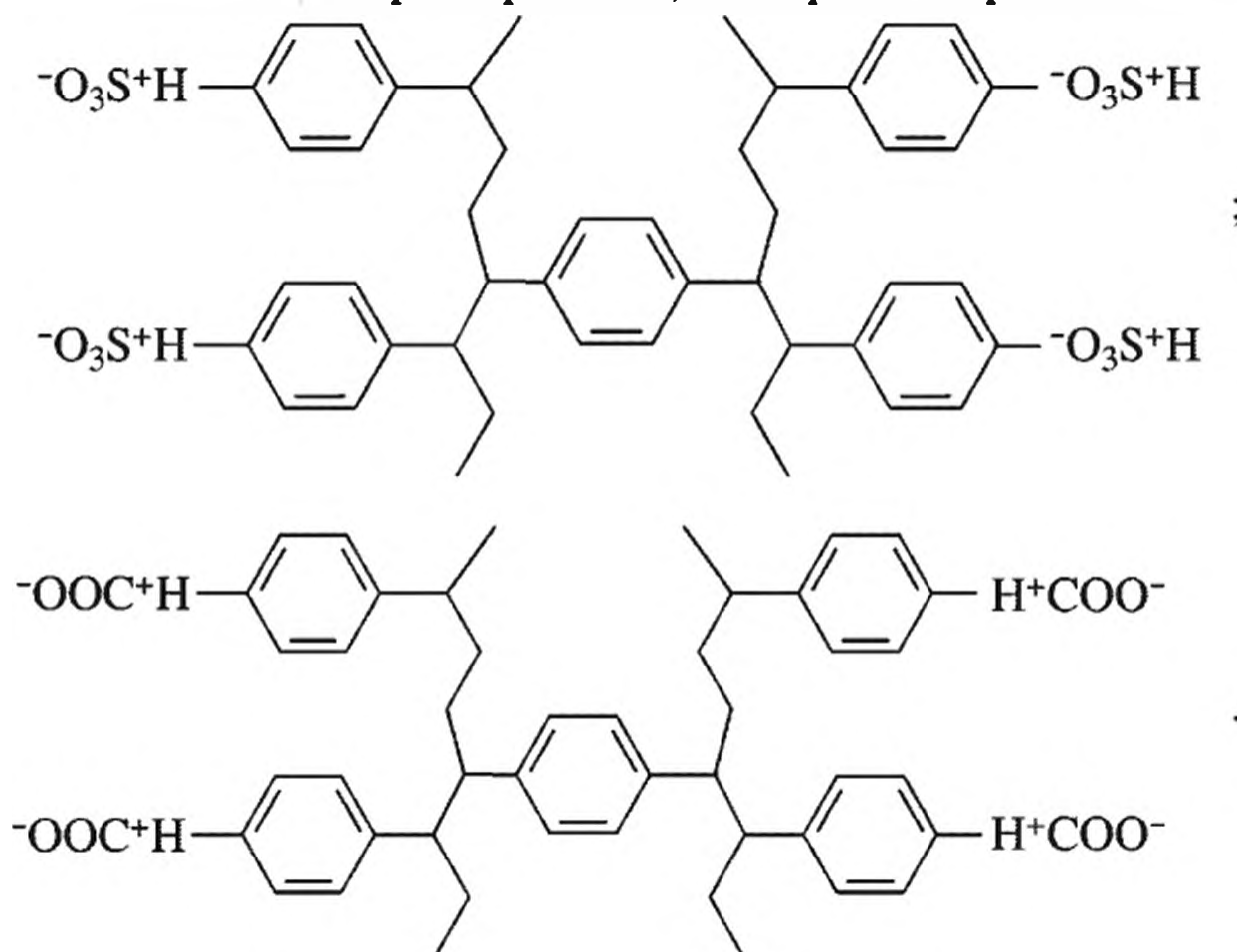
Следует отметить, что из-за образования прочного комплекса иона Pt с полимерной цепью для его восстановления используется сильный восстановитель

борогидрид натрия, а не спирт:



Именно формирование комплекса, а не коллоидной платины наблюдали в системе поли(этиленмин) (ПЭИ) и H_2PtCl_6 в смеси этанол/вода [240].

В качестве темплатных матриц для синтеза нанокомпозитов с широкими возможностями регулирования функциональности, пористости, ионно-обменной емкости перспективными являются ионно-обменные смолы [241, 242]. Немаловажное значение имеет и их коммерческая доступность. Обычно смолы выпускают в виде двух разных физических структур: гелеобразные смолы и микропористые смолы. Гели являются гомогенными и не имеют дискретных пор (их функцию выполняют каналы). Микропористые смолы характеризуются наличием фиксированных пор. Сильнокислотные смолы (гели) функционализированы сульфокислотными группами, в то время как слабокислотные смолы (макропористые) содержат карбоксильные группы:



Присутствие функциональных групп в полимерной матрице позволяет связывать их катионами металлов по ионно-обменному механизму и затем восстанавливать, как при, например, получении $\text{Ni}(0)$ -содержащих нанокомпозитов [118] (схема 1.6).

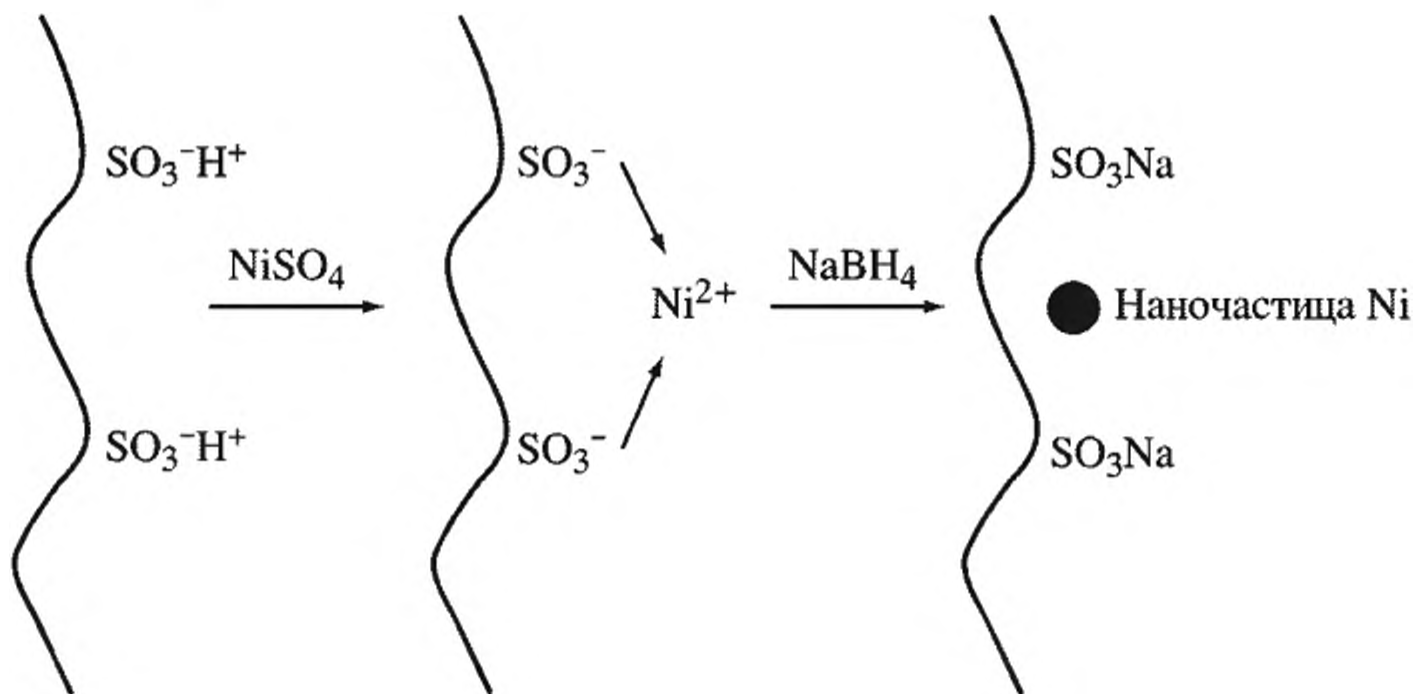


Схема 1.6. Ионно-обменный механизм формирования $\text{Ni}(0)$ -нанокомпозитов

Отметим, что средние (19 нм) размеры наночастиц никеля в сильноокислотных гелях ниже, чем в соответствующих макропористых смолах (около 40 нм). По-видимому, это связано с агломерацией наночастиц в порах, размеры которых варьируются в пределах 60–70 нм. Повторные циклы нагружения и восстановления позволяют достичь содержания магнитоактивной фазы в нанокомпозите до 21% (гель) и 16% (макропористая смола). О том, что природа полимерной мембраны играет определяющую роль в циклах нагружения–восстановления свидетельствуют данные по содержанию наночастиц Pd в каталитических мембранах [243] (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Содержание Pd и эффективность сорбции нанокомпозитов, полученных различными способами

Матрица	Число циклов сорбции Pd	Содержание Pd, мол.-экв/г	Эффективность сорбции, %
Сульфонированный полиэфирсульфон с Cardo-группой (SPES-C)	1	0.31±0.02	70.5±0.1
Смесевые мембраны (BMs)	1	0.08±0.01	30.8±0.1
Смесевые мембраны (BMs)	2	0.16±0.01	61.5±0.1
Nafion	1	0.53±0.04	48.2±0.1

Полиэлектролиты (“щетki полимерные”). В последние годы проявляется большой интерес к полимерным системам “полимерные щетки” (polymeric brushes) [244]. “Полимерная щетка” представляет собой монослой полимерных цепей, связанных с некоторой поверхностью концевыми группами. Существует несколько способов создания “полимерных щеток”, в том числе химический, когда концевые группы химической связью прививаются к поверхности, другой путь основан на способности полимерных молекул к самоорганизации за счет внутри- и межмолекулярных взаимодействий [245]. Ковалентное связывание можно осуществлять двумя способами: “прививка к” (“grafting to”) и “прививка из” (“grafting from”). По первому способу концевая функциональная группа полимерной цепи при определенных условиях прикрепляется к прививаемой поверхности. Однако этот способ имеет некоторые ограничения, связанные с низкой плотностью прививки и толщиной формируемой полимерной пленки, через которую молекулы полимера должны диффундировать к реакционным местам закрепления. Поэтому более предпочтительным является способ “прививка из”. Этот подход основан на создании поверхностно-иммобилизованного слоя инициатора и последующей in situ полимеризации с генерированием “полимерной щетки”. Образуются толстые полимерные пленки, ковалентно прикрепленные к субстрату с высокой плотностью прививки. При использовании этой методологии удобным методом полимеризации является радикальная полимеризация с переносом атома (atom-transfer radical polymerization, ATRP) [246–250]. Основное преимущество контролируемой радикальной полимеризации для создания “полимерных щеток” – это возможность контроля толщины “щетки”, узкое молекулярно-массовое распределение, возможность синтеза блок-сополимеров при реинициировании концевых спящих цепей и т.д. Двухкомпонентные

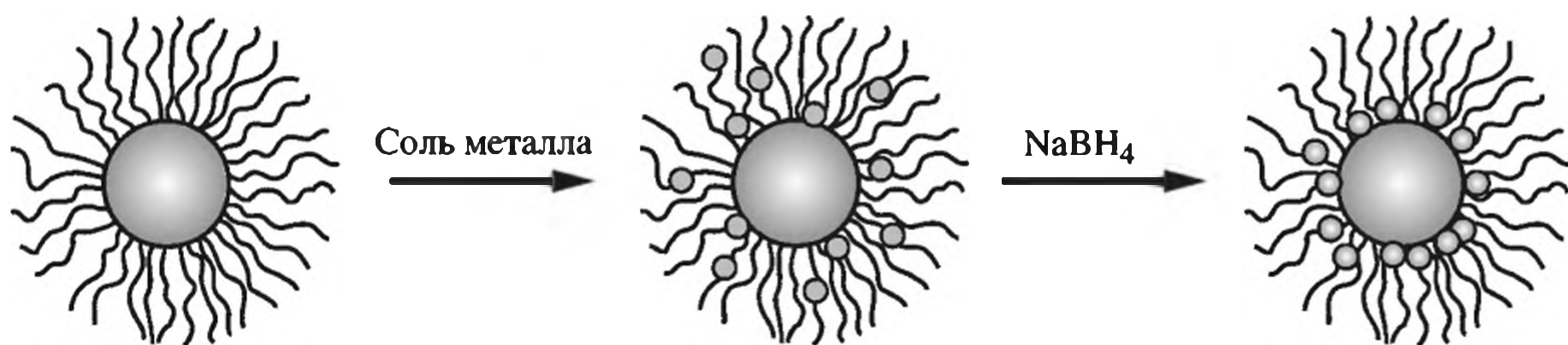
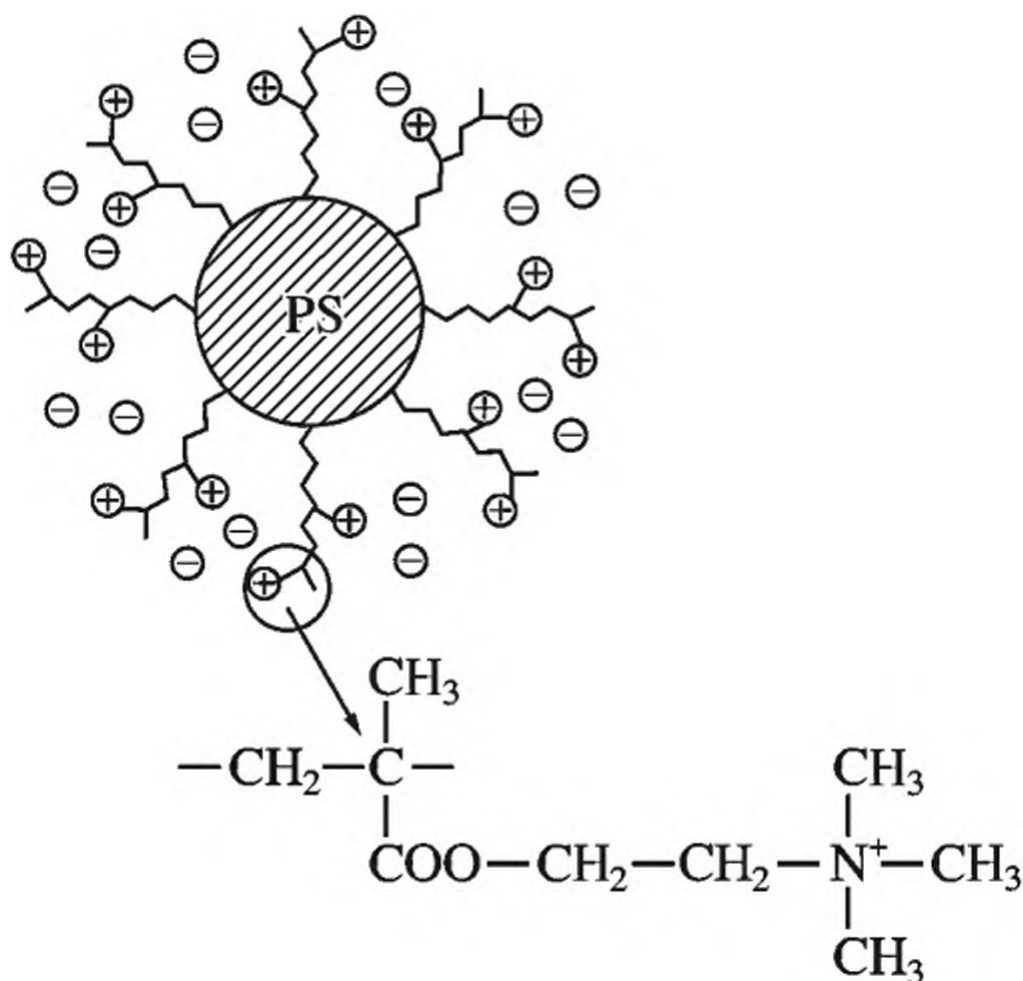


Схема 1.7. Общая схема темплатного синтеза наночастиц в полимерных щетках

сополимеры такого строения могут использоваться как полимерные носители для наночастиц металлов. Например, “полимерные щетки” строения ядро–оболочка цилиндрической или сферической структуры использованы в синтезе наночастиц Ag [157], Au [251, 252], CdS [253], Pd и Pt [252], Au и Pt [254] и др. Общий путь получения наночастиц в полимерных темплатах такого типа приведен на схеме 1.7.

Как правило, “полимерные щетки” имеют плотно упакованные привитые цепи на поверхности полимерного ядра, так что общая длина контура привитой цепи намного превышает среднее расстояние между цепями на поверхности. Это, например, характерно для полиэлектролитного сополимера поли(стирол)-*np*-поли(2-метилпропеноксиэтил) триметиламмоний хлорид) [252]:



Преимущество создания систем в виде “полимерных щеток” заключается в том, что восстановление прекурсора и формирование наночастиц происходит внутри полимерного слоя.

Многослойные тонкие пленки полиэлектролитов широко используются как нанореакторы в синтезе металлических (Ag, Ni, Pd, Cu) и полупроводниковых (PbS) наночастиц [236, 255–258]. Особый интерес представляют полиэлектролитные “полимерные щетки” в виде пленок с ответным откликом на внешнее воздействие – так называемые “умные” поверхностные покрытия

[259]. Гибридные неорганополиэлектролитные “щетка”-комплексы Si/SiO₂// ПС-блок-ПАК(Ag⁺) и Si/SiO₂// ПС-блок-ПАК(Pd²⁺) получены по схеме 1.8 с закреплением инициатора на кремниевой поверхности на первой стадии и с последующим синтезом Si/SiO₂//полистирол- “полимерной щетки” с присоединением по методу ATRP второго диблочного компонента – третбутилакрилата, который подвергается кислотному гидролизу с превращением в акриловокислую функциональную группу. Взаимодействие полученной полиэлектролитной “щеткой” с солью металла приводит к ее конденсации в слое блочной полиакриловой кислоты и образованию требуемого комплекса, который подвергается восстановлению до наночастиц металла в присутствии H₂ (2 атм) при 120 °С в течение 48 ч [260]. Интересно, что содержание серебра в нанокомпозите составляло 4.9%, что соответствует 87%-ному нагружению блока ПАК. “Полимерные щетки” рассматриваемого типа проявляют отклик на стимулирующее внешнее воздействие pH среды и низкомолекулярного электролита (NaCl, CaCl₂) (рис. 1.29). При изменении pH от 2 до 10 толщина “полимерной щетки” соответственно увеличивалась от 16 до 26 нм.

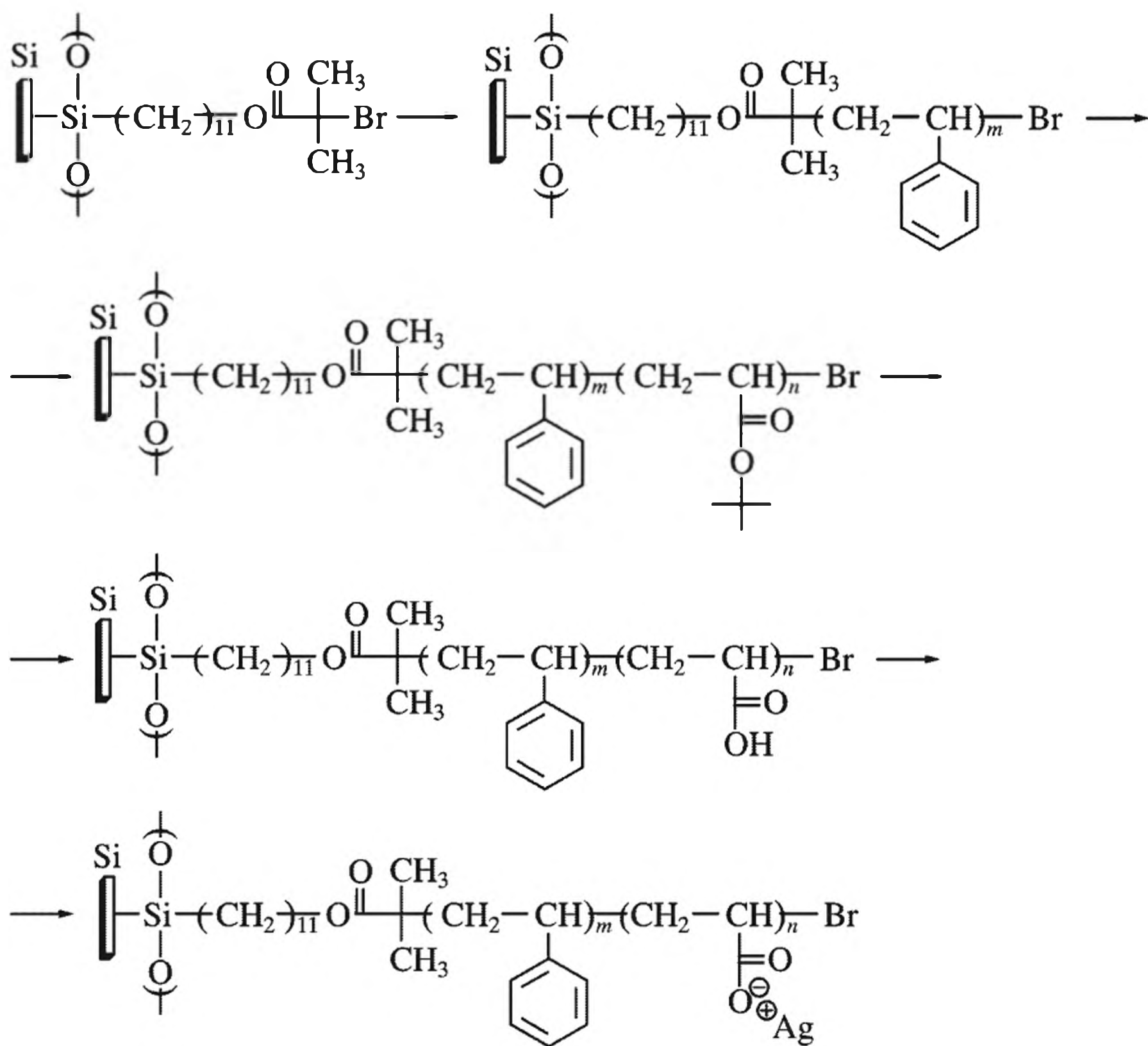


Схема 1.8. Синтез гибридного неорганополиэлектролитного комплекса SiO₂// ПС-блок-ПАК(Ag⁺) на поверхности Si

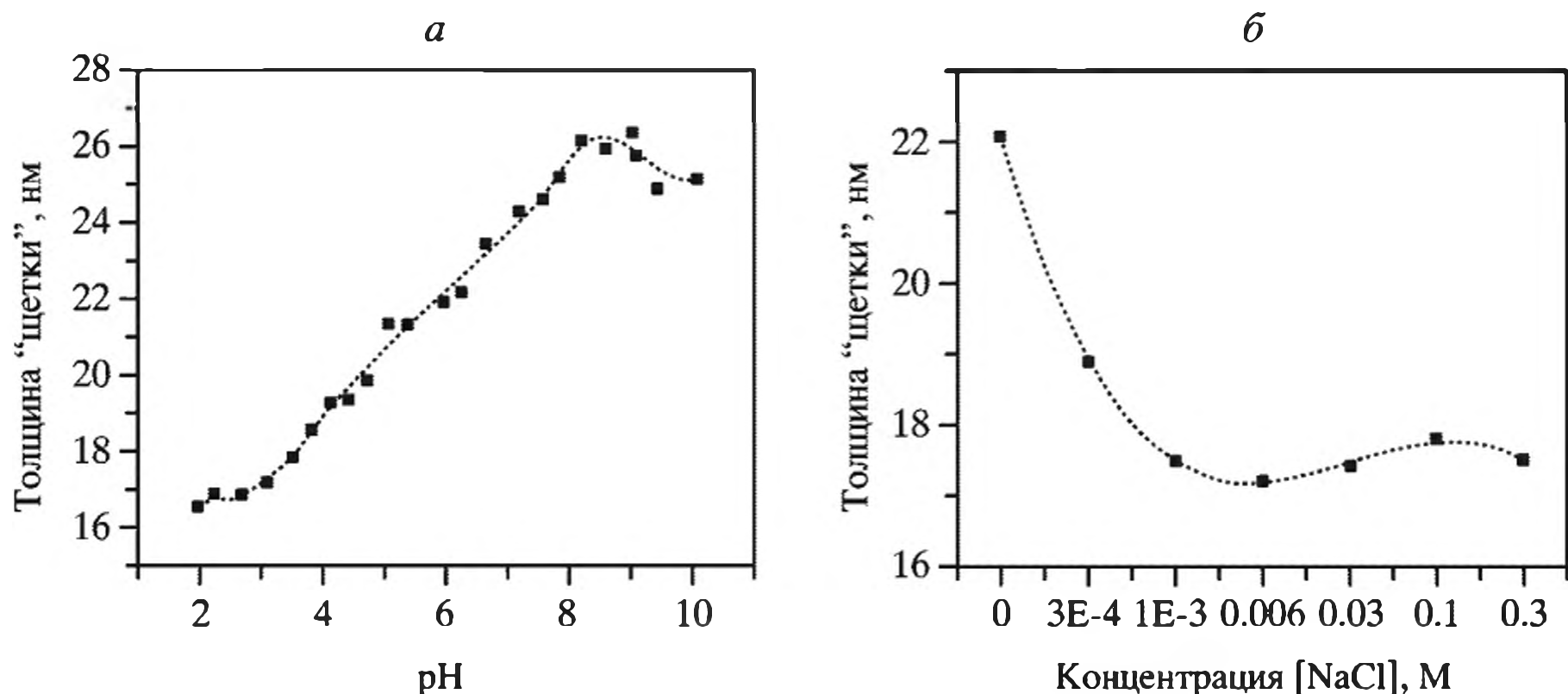


Рис. 1.29. Зависимость толщины слоя “полимерной щетки” нанокompозита Si/SiO₂//полиакриловая кислота от pH раствора (a) и концентрации [NaCl] (б)

Увеличение в размере при добавлении основания является проявлением хорошо известного полиэлектролитного эффекта. Как только кислотные группы вдоль полимерной цепи становятся депротонированными, они действуют подобно зарядам, вызывающим кулоновское отталкивание, принуждая тем самым полимер принимать расширенную конформацию, что и вызывает изменение толщины “щетki” в сторону увеличения. Напротив, при добавлении электролита, как и ожидалось, толщина полимерного слоя уменьшается в случае [NaCl] – от 22 до 17 нм, а в случае [CaCl₂] – от 24 до 20 нм.

Полиэтиленгликоли. Для получения водорастворимых и биосовместимых систем, обладающих комплексом ценных свойств, таких как устойчивость к окислению, действию кислот и оснований, умеренной термической стабильности и др., используются полиэтиленгликоли (ПЭГ), проявляющие хорошие сольватирующие характеристики и комплексообразующие свойства по отношению ко многим металлам [261]. В литературе используется даже специальный термин “PEGylation”, означающий прикрепление или покрытие поверхности наночастицы молекулами полиэтиленгликоля посредством поверхностной адсорбции, ковалентной связи, захвата и т.д. [262, 263]. Важно, что наночастицы, защищенные ПЭГ или его сополимерами, приобретают не только водорастворимые и биосовместимые свойства, но и становятся “невидимыми” для защитных систем организма, тем самым расширяя возможности биомедицинского применения нанокompозитов (см. главу 6) [263–265].

Полиэтиленгликоли в качестве структурно-ориентирующих темплатов находят широкое применение в синтезе неорганических наночастиц с различной морфологией и размерами [266, 267]. В среде ПЭГ получены наночастицы золота, серебра [268] и сурьмы [269]. Функциональные возможности полиэтиленгликолей могут существенно расширяться в случае привитых сополимеров на их основе. В качестве таковых используют, например, полиэтиленимины [270], ПММА [271], полнамидамины (PAMAM) [272]. PEGylated наноструктуры и их биомедицинское применение детально освещены в обзоре [262].

Элементоорганические полимеры. Элементоорганические полимеры нечасто используются как стабилизирующие лиганды в синтезе наночастиц. Показано, что хотя поли(виниленамышьяки), получаемые радикальной сополимеризацией фенилацетилена с гексафенилциклогексамышьяком или пентаметилцикломышьяком по схеме 1.9, способствуют формированию коллоидных частиц серебра, но по истечении нескольких часов в системе наблюдается увеличение размера частиц и их агрегация. Фенильное производное является более слабым стабилизирующим агентом, по-видимому, из-за пространственных ограничений [273].

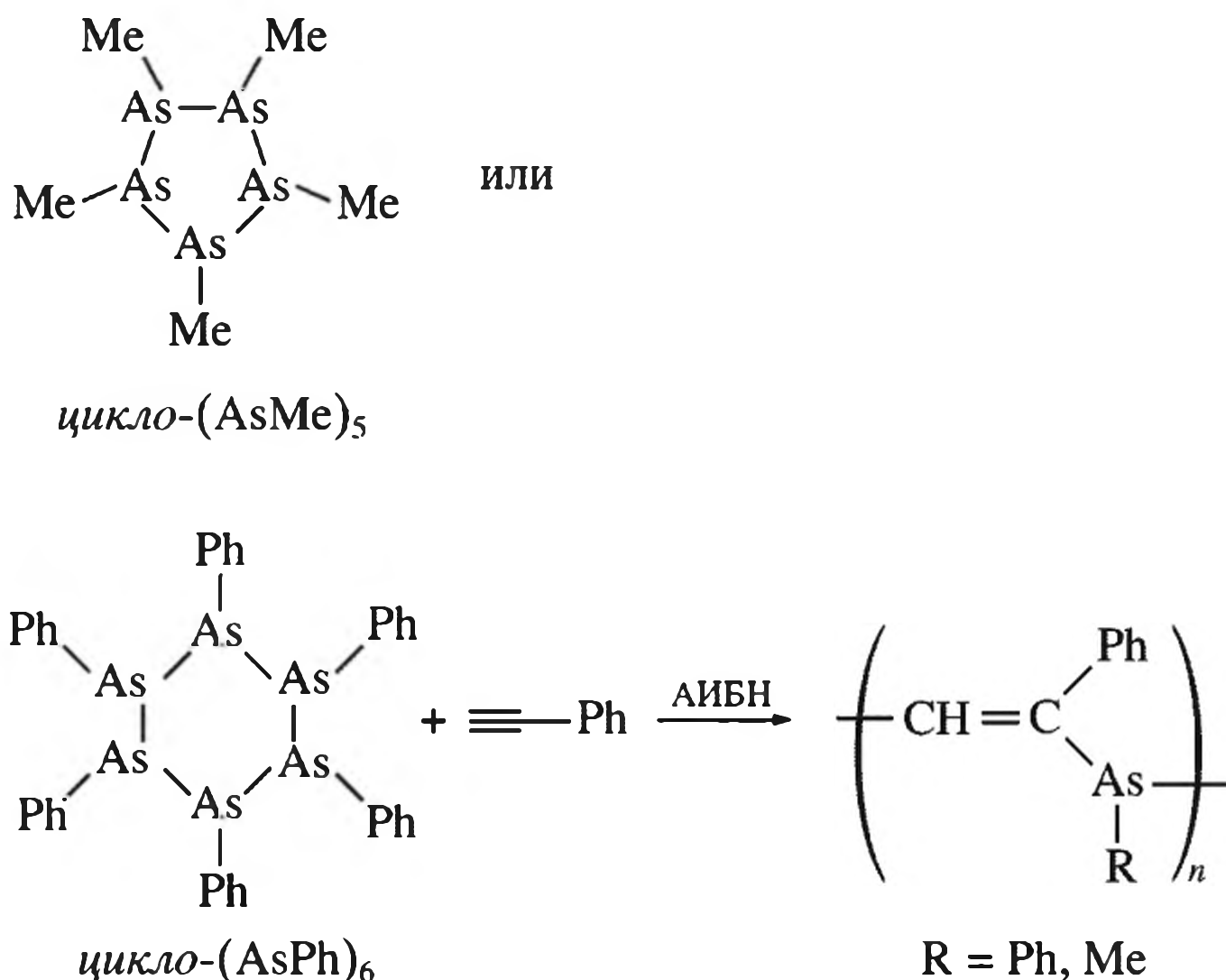


Схема 1.9. Получение элементоорганических полимеров на основе мышьяка

Сочетанием одновременного восстановления иона металла и формирования сетчатого полимера *in situ* при УФ облучении и последующей термообработке при 120 °С эпоксидной смолы, содержащей трифторацетат серебра, удастся получить одно-, двух- и трехмерные наноструктуры [274].

Полимерные микросферы. Интерес к полимерным микросферам обусловлен возможностью закрепления наночастиц металла на их поверхности, что обеспечивает доступность значительного числа активных центров наночастиц к реагентам, например в каталитических реакциях, и тем самым увеличивает эффективность катализаторов на их основе. Наночастицы, как правило, прочно связаны с поверхностью микросферы и не могут быть удалены ни при сильном перемешивании, ни при ультразвуковой обработке. В качестве носителей используются различные типы полимеров, например микросферы аминифункционализированного полистирола [275], полистирол-со-поли(N-изопропилакриламида) [276], поли(стирол-со-4-винилпиридина) [277], а также микросферы с привитым слоем полиэлектролита [231, 278, 279]. Для иммобилизации наночастиц применимы и полимерные ионные

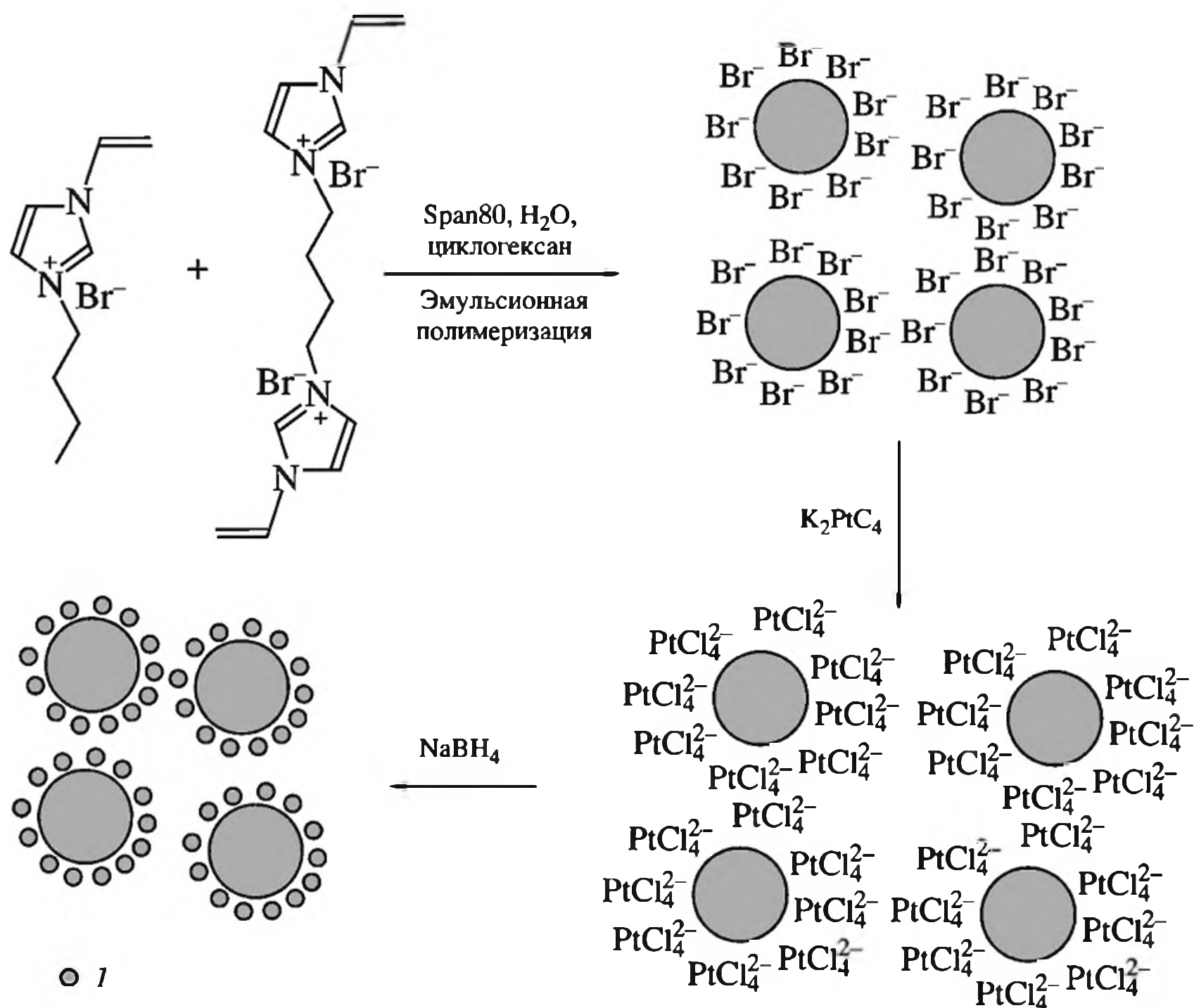


Рис. 1.30. Схема получения наночастиц Pt (1) на поверхности микросфер поли(1-бутил-3-винилимидазол)бромид

жидкости [280, 281] в первую очередь из-за их высокой способности к ионному обмену (рис. 1.30).

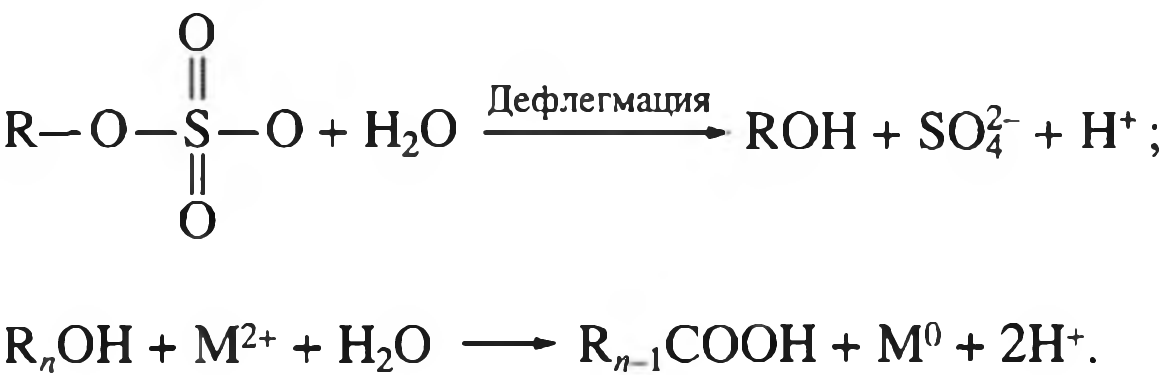
Формирование хорошо диспергированных наночастиц Pt [282] (диаметр ~2 нм) обусловлено низкими величинами межфазного натяжения имидазольных групп на поверхности микросферы, что способствует эффективному зародышеобразованию и низким скоростям оствальдовского созревания [283].

1.2.4. Полимеры как восстанавливающие агенты и темплаты

Весьма привлекательными являются методы, когда стабилизирующий полимерный лиганд является одновременно и восстанавливающим агентом. Преимущества такого подхода очевидны. Это замена некоторых токсичных восстановителей, меньшая затратность, эффективность и т.д. Чаще всего для этих целей используют полимеры, молекулы которых содержат большое число различных функциональных групп (полисахариды [284], гуминовые вещества, пептиды и т.д.).

Кислород-содержащие восстановительные центры. Показательными в этом отношении являются производные целлюлозы [285, 286] – метилгид-

роксиэтилцеллюлоза (МГЭЦ), гидроксипропилметилцеллюлоза, карбокси-метилцеллюлоза (КМЦ). Исследование механизма протекающих процессов в системе золотохлористоводородная кислота – МГЭЦ или ее анионное производное КМЦ [287] показывает участие гидроксильных групп в восстановлении ионов золота; образующиеся при этом карбоксильные группы вступают в специфическое взаимодействие с поверхностью формирующихся наночастиц, тем самым стабилизируя их. Двойственная природа КМЦ продемонстрирована также при получении *in situ* нанолент Au [288]. Отметим, что с формированием промежуточных спиртовых молекул связывают саморегулирующиеся восстановительные свойства длинноцепочечных натрий алкилсульфатов [289]:



Восстановительная способность в системе падает в ряду C8 > C10 > C12 > C14, а диаметр частиц уменьшается с увеличением длины алкильной цепи.

О восстанавливающем действии полимера в реакционной смеси поли(метилвиниловый эфир-со-малеиновый ангидрид) (ПМВ-МА)–AgNO₃ свидетельствует накопление наночастиц Ag при увеличении концентрации сополимера (рис. 1.31), но при этом средний диаметр наночастиц серебра оставался неизменным [290]. Роль восстанавливающего агента в таких системах отводится [291] CH₃O-группам ПМВ/МА (схема 1.10).

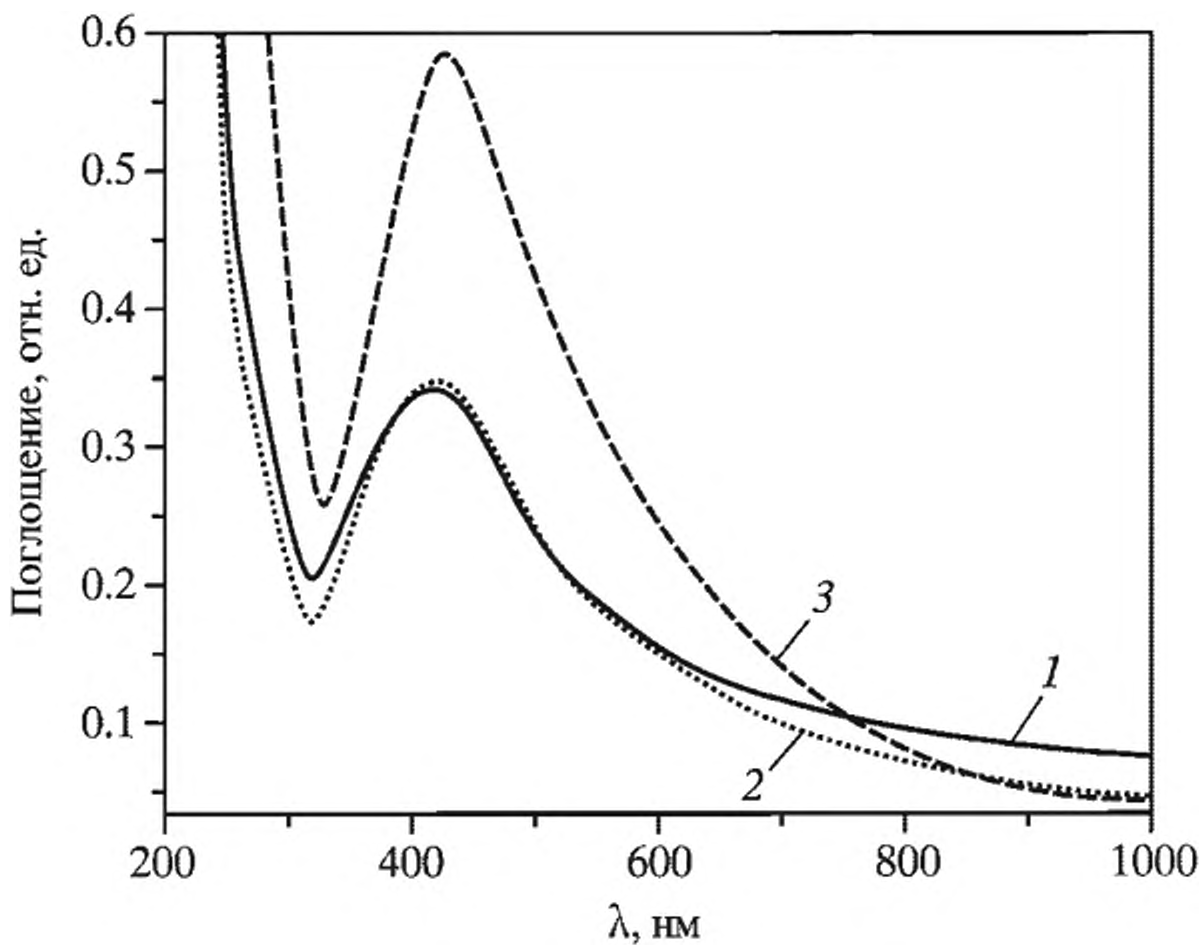


Рис. 1.31. UV-vis спектры поглощения коллоидных наночастиц Ag при варьировании концентрации полимера ПМВ/МА

Концентрация ПМВ/МА: 1 – 0.1%; 2 – 0.5%; 3 – 1%. Концентрация AgNO₃ = 10⁻⁴ М

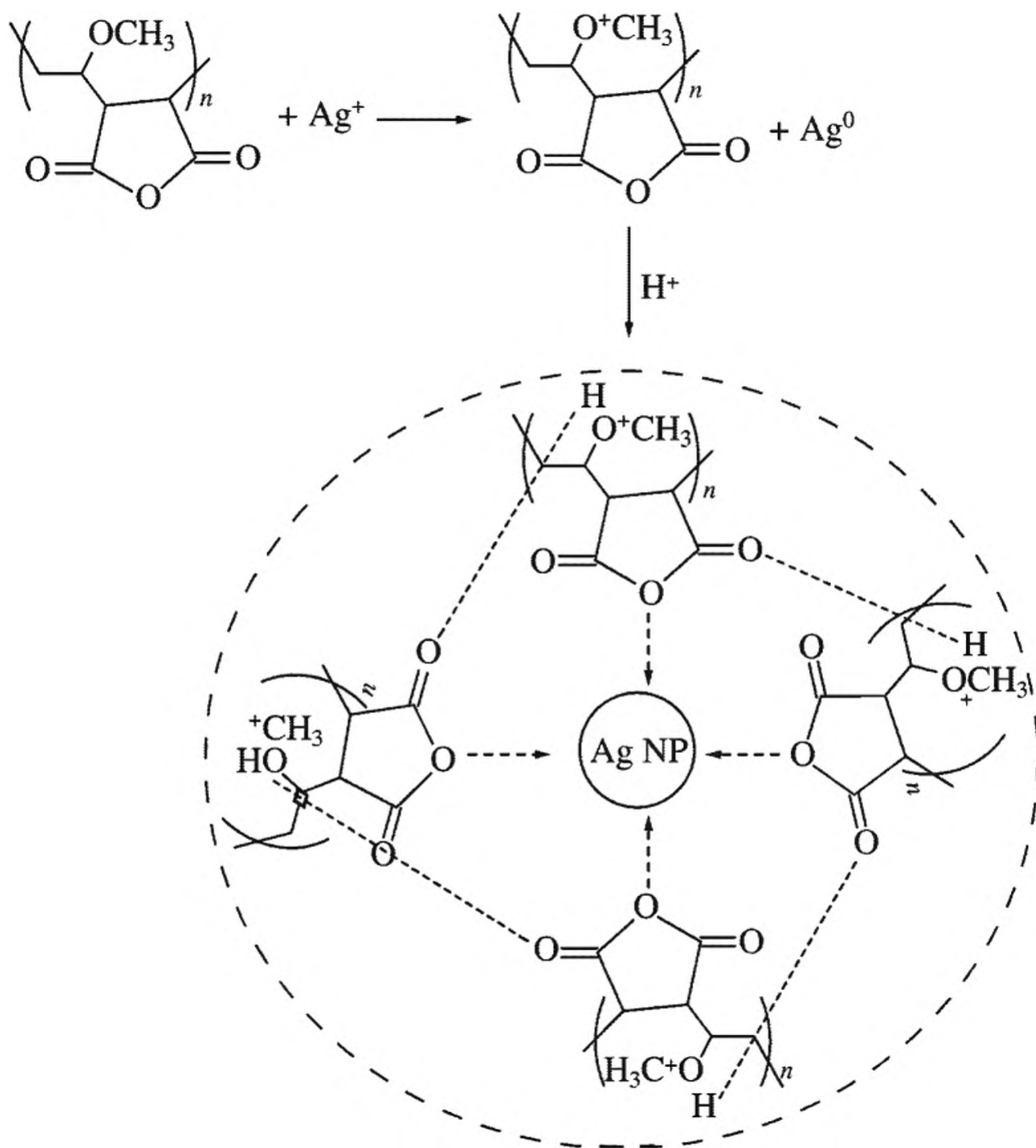
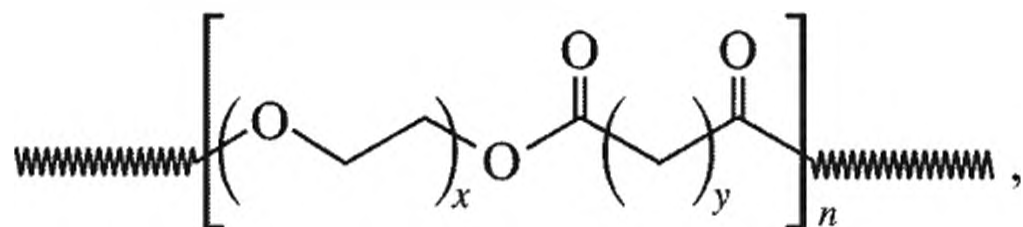


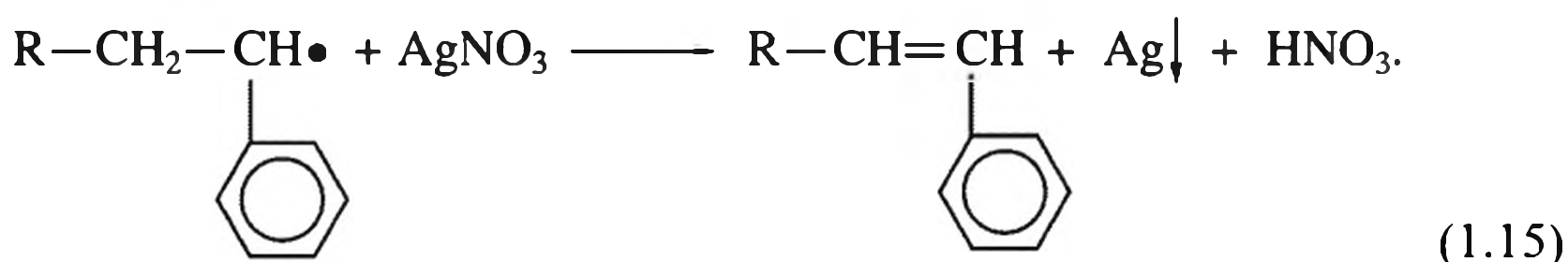
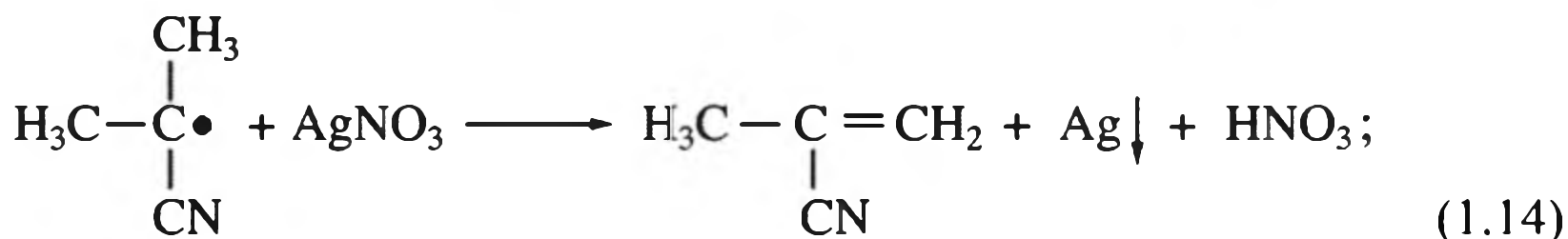
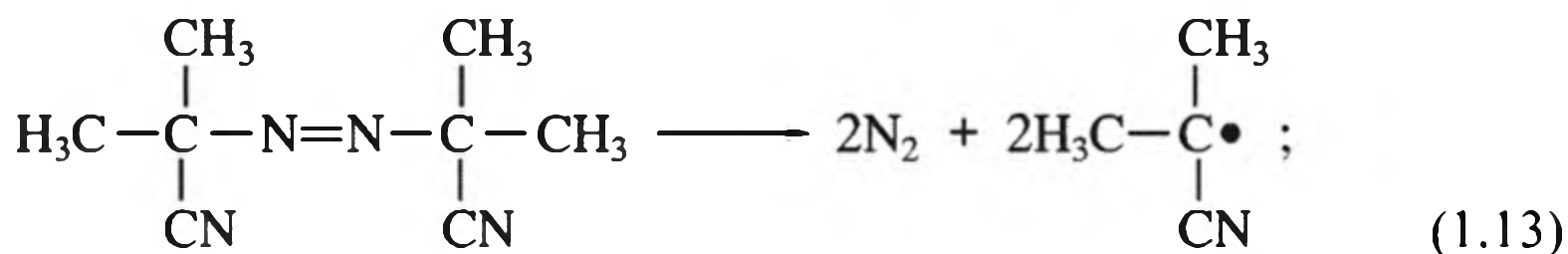
Схема 1.10. Восстановление Ag^+ с участием CH_3O -групп сополимерной цепи

Амфифильные полиэфиры – продукты поликонденсации себациновой кислоты и полиэтиленгликоля ($M_w = 9200$ и $22\,600$), состоящие из альтернантных гидрофильных и гидрофобных звеньев:

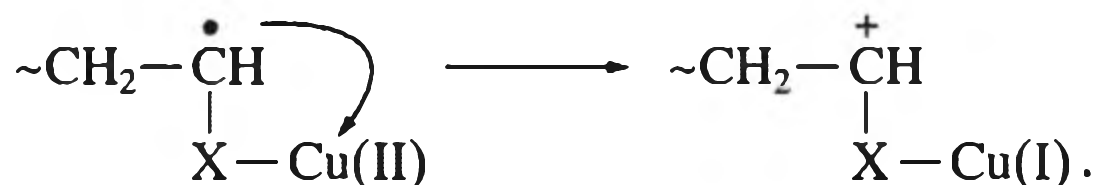


использованы как нанореакторы и восстанавливающие агенты для синтеза наночастиц Ag , Au , Pd в бензоле или в воде [292, 293]. Известно, что именно псевдокраунэфирные структуры ПЭГ могут связывать и восстанавливать ионы металлов [268, 294, 295]. В принципе формирование амфифильного сополимера и наночастиц металла можно проводить одновременно. Так, реакция сополимеризации уретанакрилатного олигомера на основе поли(пропиленоксид)триола, 2,4-толуолдиизоцианата, 2-гидроксиэтилметакрилата и полиэтиленгликоля со стиролом в присутствии нитрата серебра приводит к

формированию полимерной нанокомпозитной пленки, содержащей наночастицы серебра [296]. Восстановление иона металла происходит с участием первичных или растущих радикалов в полимеризационной системе:

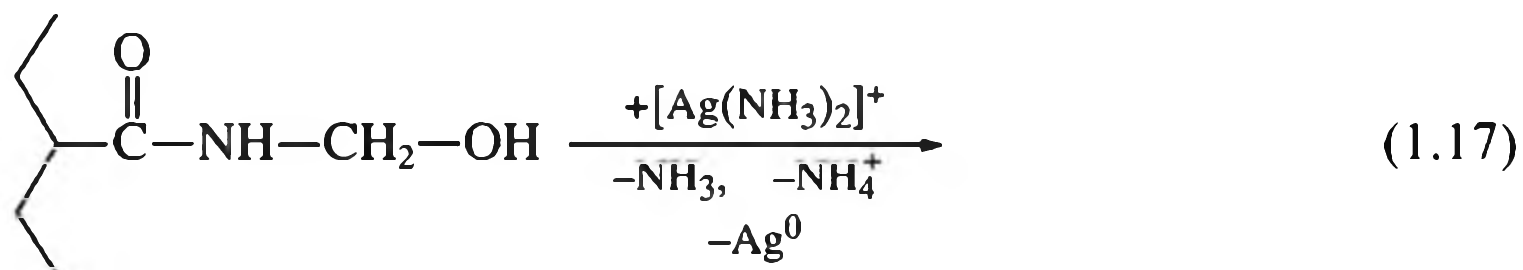


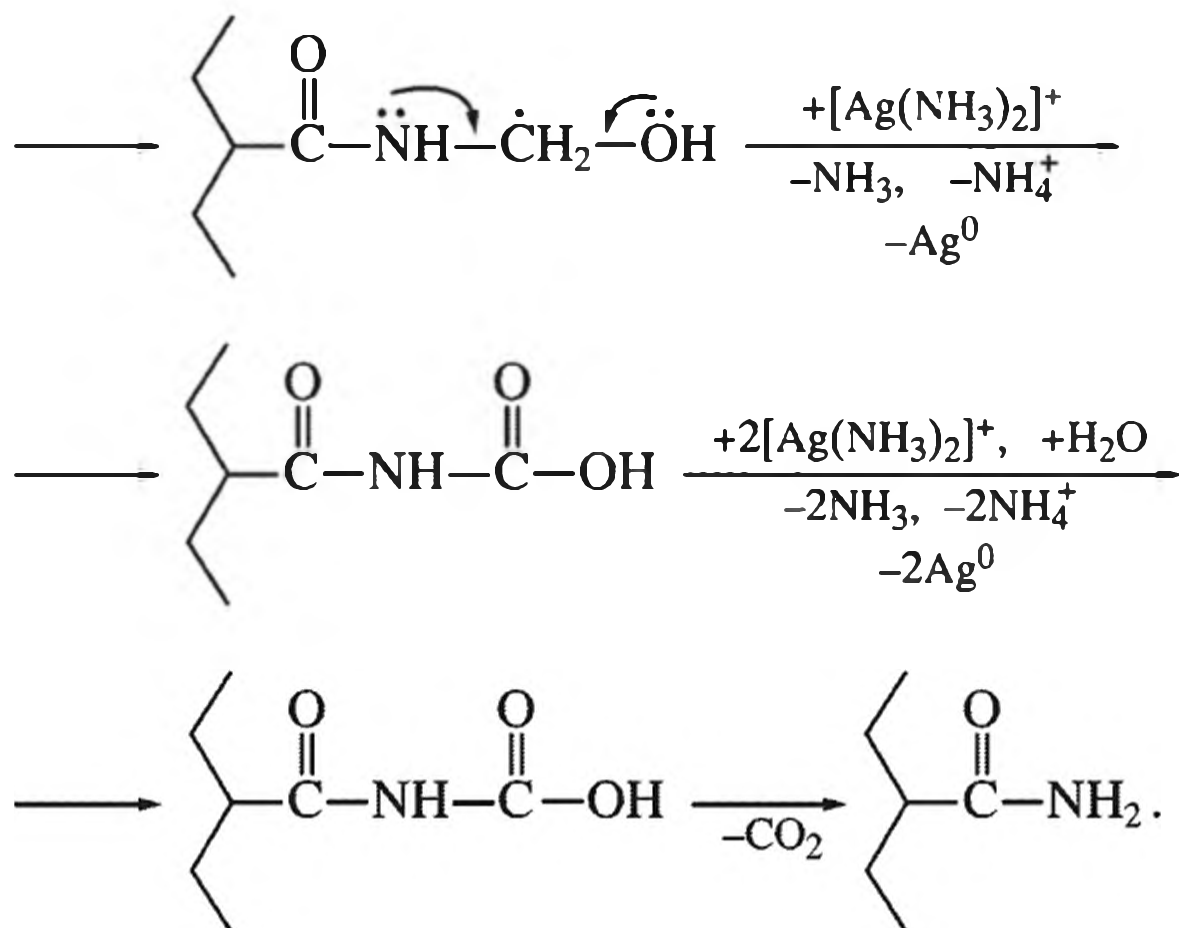
Следует отметить, что подобные реакции имеют место при окислительно-восстановительном инициировании полимеризации или радикальном восстановлении ионов металлов [297, 298], включая реакции внутримолекулярного обрыва цепи [299, 230]:



Механизм одноэлектронного восстановления реализуется во многих системах [301, 302]. В общем виде он может включать: 1) взаимодействие катионов металлов с подвижным атомом водорода с образованием макрорадикала; 2) генерирование протона; 3) восстановление ионов металлов. По такой схеме протонирование акриламида HAuCl_4 ведет к формированию комплекса и облегчает передачу электрона к аминогруппе и восстановление иона металла в полимеризующейся системе акриламид – N,N-метилен-бис-акриламид [303]. Обычно в результате одноэлектронного окисления полимерной цепи образуются гидроксильные или карбонильные группы.

Полимерный сетчатый гидрогель поли(акриламид)/поли(N-гидроксиметил)акриламид (ПААм-ПГМААм) содержит гидроксиметильный фрагмент $-\text{CH}_2-\text{OH}$ с подвижным атомом водорода, который может легко удаляться с формированием макрорадикала и последующим восстановлением иона металла в системе ПААм-ПГМААм / $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ [304]:



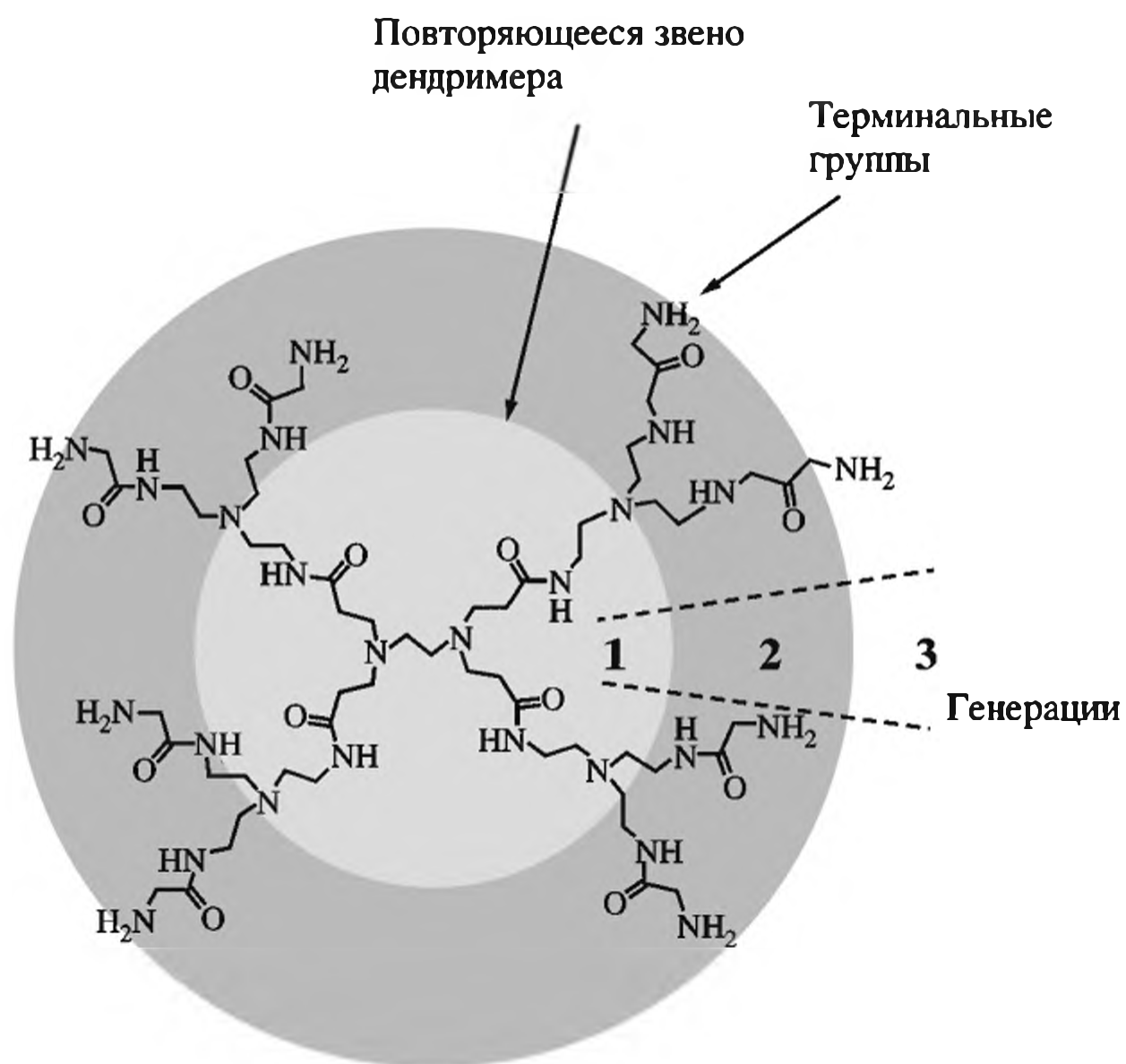


Из-за присутствия аммиака реакционная среда остается щелочной, катионы Ag^+ получают электрон от макрорадикала и восстанавливаются до атома серебра. Макрорадикал генерирует протон H^+ , который соединяется с двумя электронами атома кислорода, формируя альдегидную группу, которая затем окисляется до карбоксильной группы.

На основе детального анализа образующихся промежуточных и конечных продуктов окислительно-восстановительных реакций в системе хитозан – HAuCl_4 предложен трехступенчатый механизм восстановления Au(III) молекулами хитозана, согласно которому формированию наночастиц Au предшествуют реакции комплексообразования $\text{Au(III)}/\text{хитозан}$ и каталитического гидролиза макромолекулы хитозана с участием иона Au(III) как сильной Льюисовской кислоты [305]. Примечательно, что формирование наночастиц наблюдается только с накоплением продуктов гидролиза, после определенного индукционного периода, что свидетельствует о превалирующей роли продуктов гидролиза в качестве восстанавливающих агентов.

Азотсодержащие восстановительные центры. Двойственная функция восстанавливающего агента и стабилизирующего лиганда присуща многим аминосоединениям. Простые амины, аминокислоты, полимеры с функциональными аминогруппами широко используются, например, при получении наночастиц Au [306–310], система олеиламин – парафиновый углеводород эффективна в синтезе монодисперсных наночастиц серебра [311].

Использование дендримерных полимеров с функциональными аминогруппами позволяет обойтись не только без дополнительных восстанавливающих агентов, но также избежать побочных продуктов. Их структура и химические свойства могут контролироваться модифицированием ядра, типом и числом ветвлений и терминальными функциональными группами [159, 312, 313]:



Полагают, что в условиях УФ-облучения при восстановлении раствора AgNO_3 поли(амидоамином) (ПАМАМ) происходит перенос электрона от первичных аминогрупп к ионам металлов, инкапсулированным в полости дендримера [314]. В то же время механистические исследования аналогичных систем свидетельствуют о том, что роль восстанавливающего агента выполняют в первую очередь третичные амины дендримеров, а не первичные или вторичные аминогруппы, несмотря на их меньшую основность (pK_a первичных и третичных аминов равна 9.23 и 6.30 для ПАМАМ дендримеров соответственно [315]). Важное значение при этом имеет склонность молекул дендримеров к ассоциации [316–319]. Способность терминальных аминогрупп ПАМАМ к формированию больших агрегатов по сравнению с дендримерными молекулами с концевыми COOH -группами приводит к тому, что образующаяся полимерная молекула содержит внутренние однородные по форме полости, что проявляется в формировании сферических или в виде нанопризм и наногексагонов наночастиц серебра соответственно [320] (схема 1.11).

Такое поведение находит отражение и в кинетическом росте наночастиц (рис. 1.32). Важно отметить, что в сопоставимых условиях размеры наночастиц и кластеров Pt, восстановленных поли(N-винил-2-пирролидоном) (ПВП), существенно ниже, чем при использовании в этой системе дополнительного восстанавливающего агента – формальдегида HCHO [321]. Предполагают, что восстановлению подвергаются ионы металла, комплексно связанные с полимерной цепью, и в этом случае размер наночастицы лимитируется пространством, ограниченным локальной цепью ПВП, содержащей ион металла (схема 1.12). Полагают, что именно электроны пирролидильного азота ответственны за восстановление иона металла, на что указывает появление новой C-N -полосы при 1667 см^{-1} в FTIR спектре системы Ag^0 -поли(N-винил-

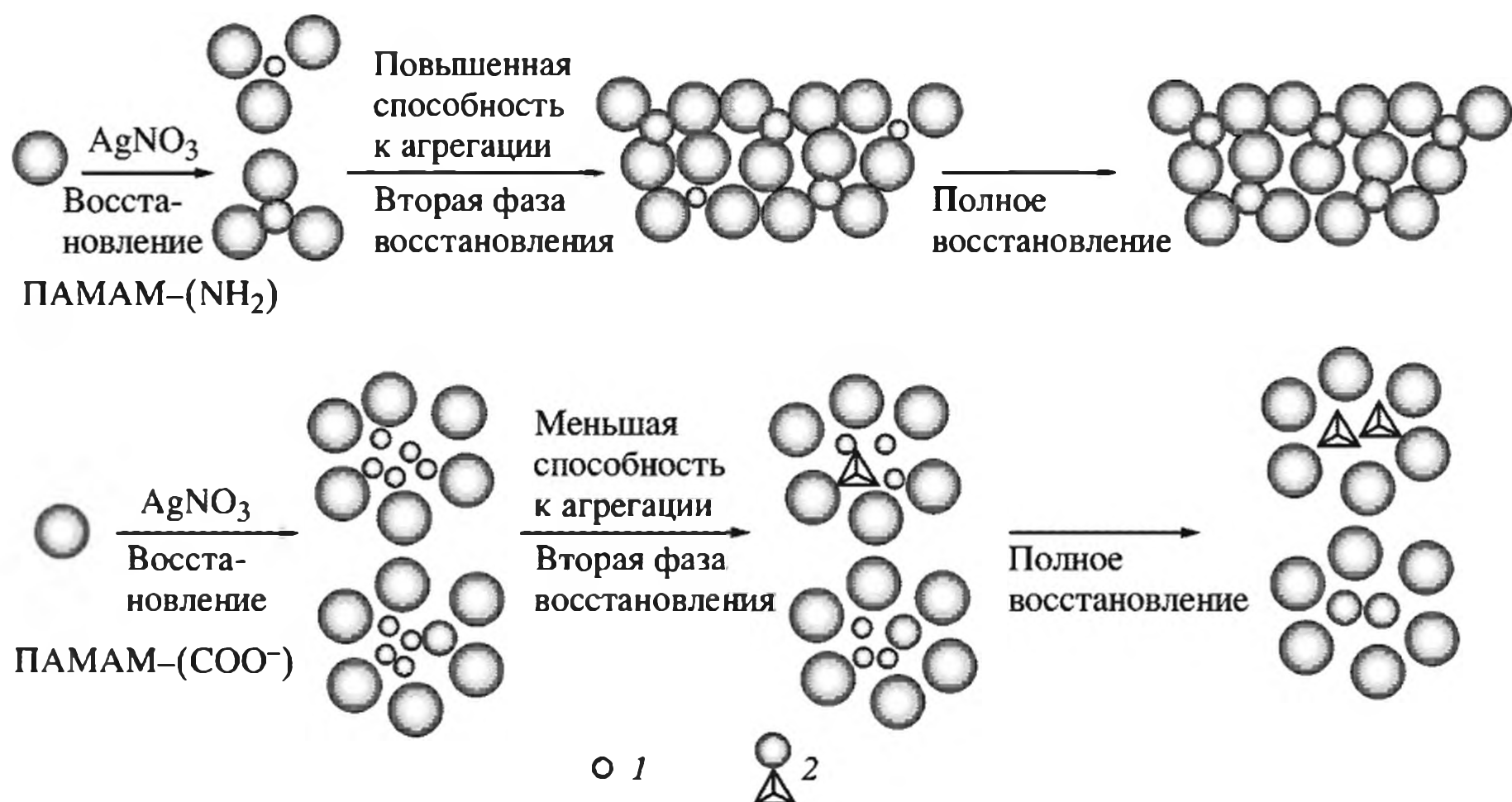


Схема 1.11. Влияние периферийных групп дендримеров на агрегацию наночастиц металлов
1 – ион Ag; 2 – наночастица Ag

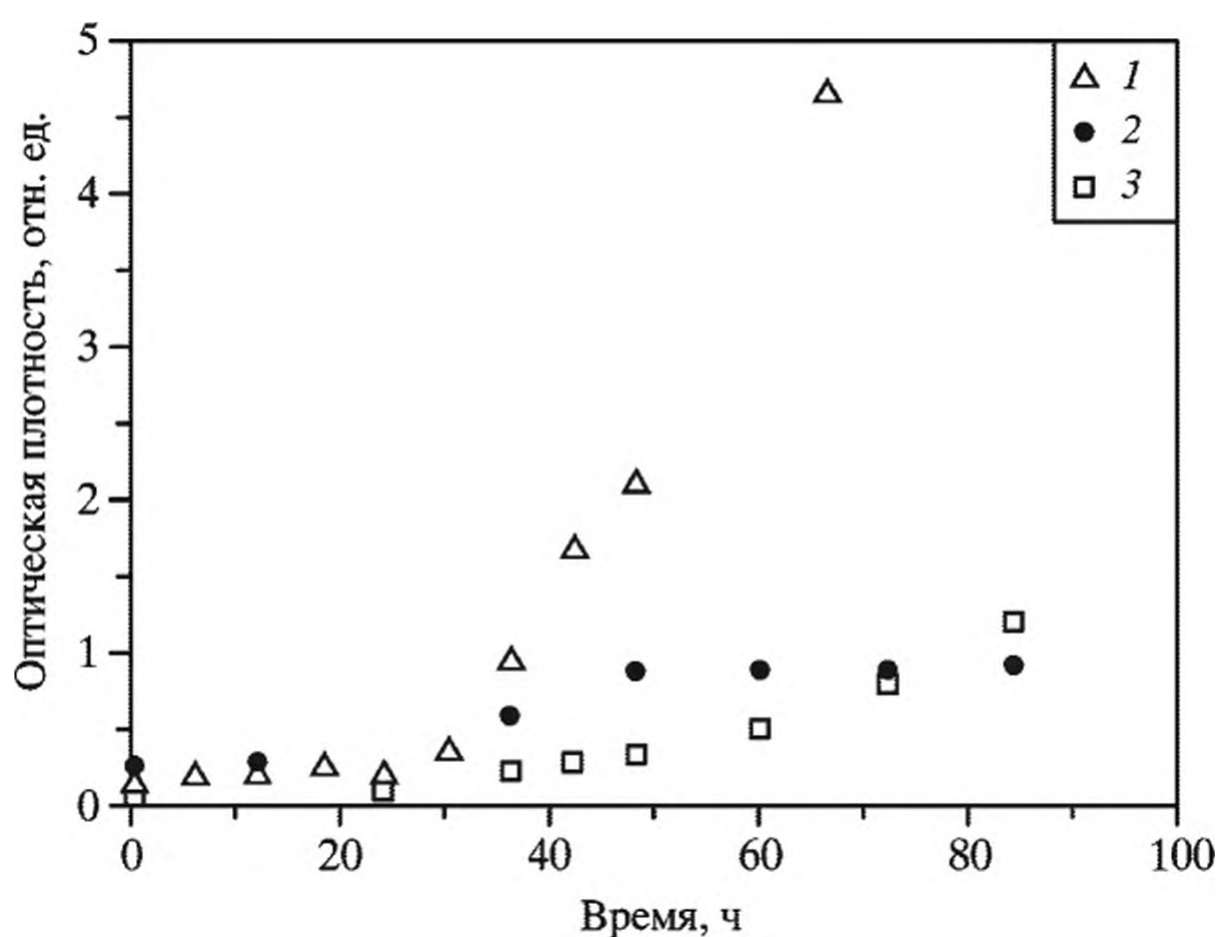


Рис. 1.32. Зависимость оптической плотности от времени в ходе формирования наночастиц Ag в ПАМAM дендримерах с амино- (1), гидроксигруппами (2) и карбоксилатными (3) терминальными группами ($\text{AgNO}_3 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, ПАМAM $0.20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

пирролидон) [322]. Примеры использования ПВПр одновременно в качестве восстановительного и стабилизирующего агента нередки [83, 323–325].

Интересным является подход, когда низкомолекулярный восстанавливающий агент посредством полимер-аналогичной реакции химически связывается с полимером. Такой прием использован при металлизации гранул тройного сополимера глицидилметакрилата, метилметакрилата и дивинилбензола [326]. На первой стадии получают полимер-закрепленный гидразин

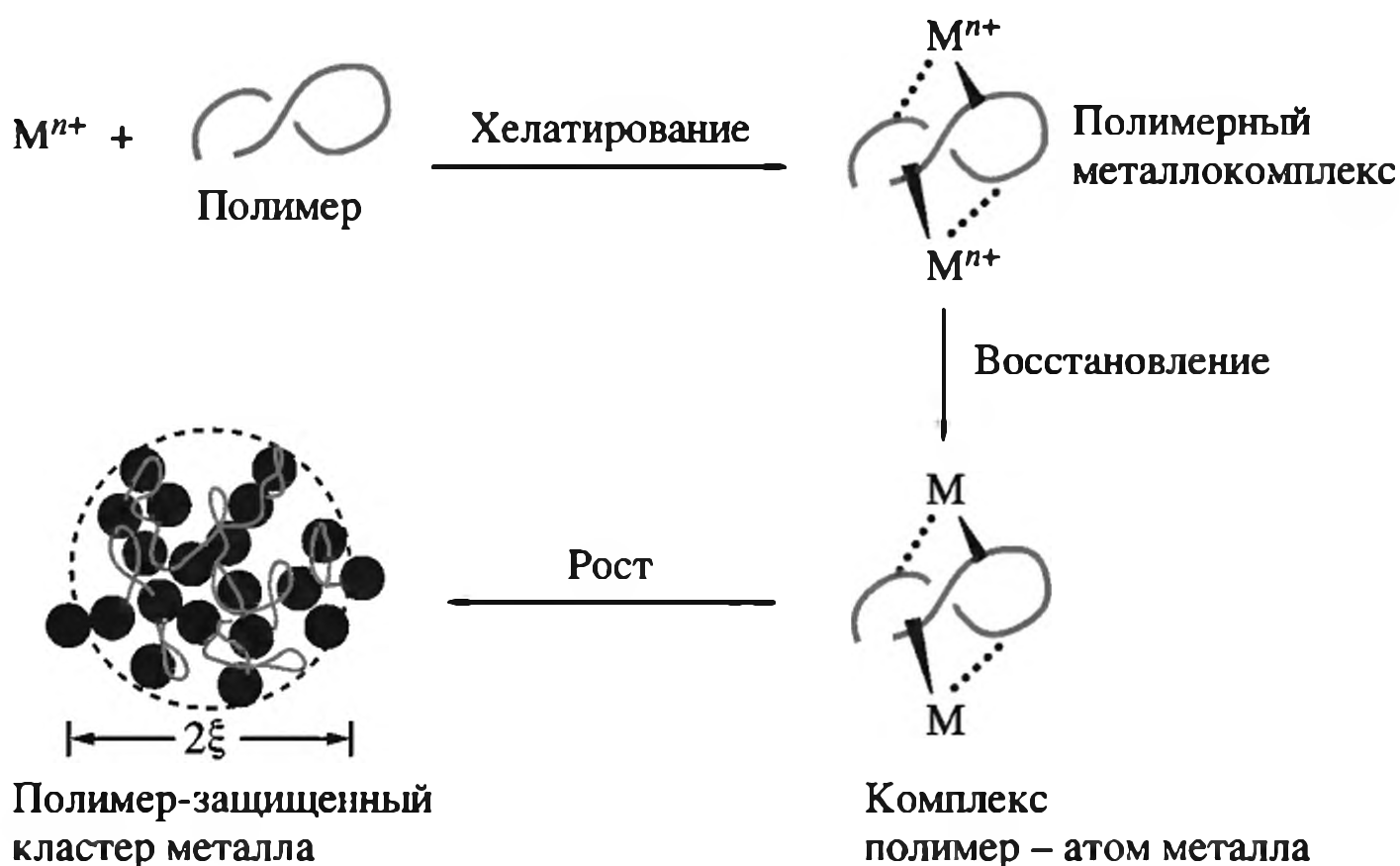
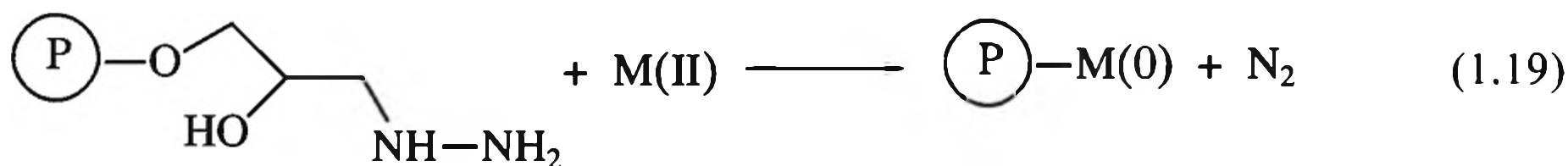
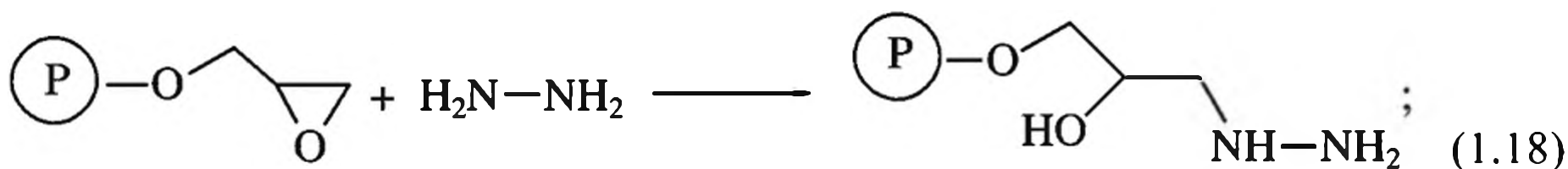


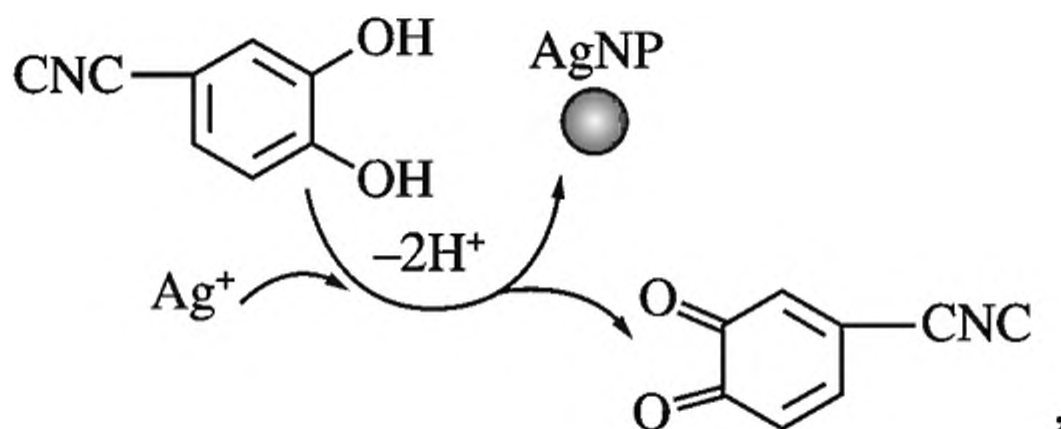
Схема 1.12. Формирование полимерного металлокомплекса с последующим восстановлением и образованием полимерного нанокомпозита

с концентрацией функциональной группы 2.3 ммоль/г, на второй – осуществляют восстановление ионов металла из растворов их солей:



$\text{M} = \text{Ni, Cu, Ag}.$

Поверхностная модификация нанокристаллов целлюлозы (CNC) молекулами допамина способствует не только прочному связыванию ионов металла с последующим восстановлением и осаждением *in situ* на полимерной поверхности

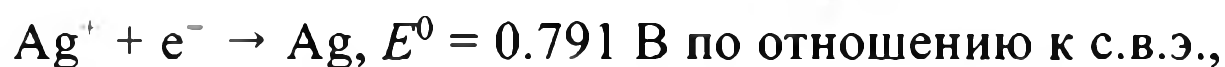


но также значительному улучшению антибактериальных свойств и коллоидной стабильности полученного нанокомпозита Ag/полидопамин-целлюлоза [327].

Приведем подобные примеры и для неорганических полимерных матриц. Например, поверхность силикагеля можно специальным образом химически модифицировать функциональными группами, обладающими восстановительными свойствами. Так, силикагель с привитыми кремний-гидридными группами оказался весьма эффективным при получении Au- и Ag- [328] или Pd-содержащих [329] нанокомпозитов:



Можно полагать, что эффективными восстановителями могут служить и многие проводящие полимеры, благодаря наличию в их молекулах потенциально легко окисляемых центров [330, 331]. Низкий окислительный потенциал поли(2,5-диметоксианилина) (ПДМА) [332, 333]:



способствует восстановлению ионов серебра в матрице ПДМА, формирующегося *in situ* в присутствии поли(стиролсульфоновой кислоты) (ПССК) [334] по схеме 1.13. Ионы Ag^+ индуцируют окисление ДМА с образованием катион-радикалов и, соответственно, полимеризацию связанных с PSS молекул мономера. Образующийся ПДМА в сочетании с молекулами ПССК формирует полость нанореактора, в которой локализуются частицы Ag^0 . По-видимому, появление иминов в полимерной цепи обусловлено участием в восстановлении именно аминогрупп ПДМА.

1.2.5. Совосстановление (биметаллические нанокомпозиты)

Как показывает анализ растворных синтетических методов, для монометаллических систем процессы зародышеобразования и роста могут легко контролироваться условиями реакции: концентрацией реагентов, молярным соотношением прекурсоров и сурфактантов, температурой и т.д. Но в случае биметаллических наночастиц это становится непростой задачей из-за их различных термодинамических и кинетических параметров при одних и тех же условиях реакций. Для того чтобы избежать разделения процессов нуклеации двух металлов, необходимо выбрать подходящие восстановители и реагенты.

Восстановители. Использование сильных восстановителей, как отмечалось неоднократно, приводит к возрастанию скоростей нуклеации, в силу чего для биметаллических систем становится трудней эффективно разделять процессы нуклеации и роста. Например, совосстановление $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и HAuCl_4 в присутствии NaBH_4 на начальной стадии приводит лишь к формированию агрегатов наночастиц Au/Cu, и только в результате последующего отжига возможно получение AuCu и AuCu_3 интерметаллических наночастиц [335]. Поэтому в таких системах также существенна роль сурфактантов или полимерных лигандов [336–338]. Так, в этих целях для получения ряда интерметаллических нанокристаллов (FeSn_2 , CoSn_3 , NiSn_3 , PdSn) использовали поли(2-этил-2-оксазолин) и ПВПр в присутствии NaBH_4 [339], а для интерметаллидов золота ($\text{Au}_3\text{Fe}_{1-x}$, $\text{Au}_3\text{Co}_{1-x}$, $\text{Au}_3\text{Ni}_{1-x}$) эффективным восстановителем является другой сильный восстановитель – *n*-BuLi [340].

Комплекс ПССК-ДМА

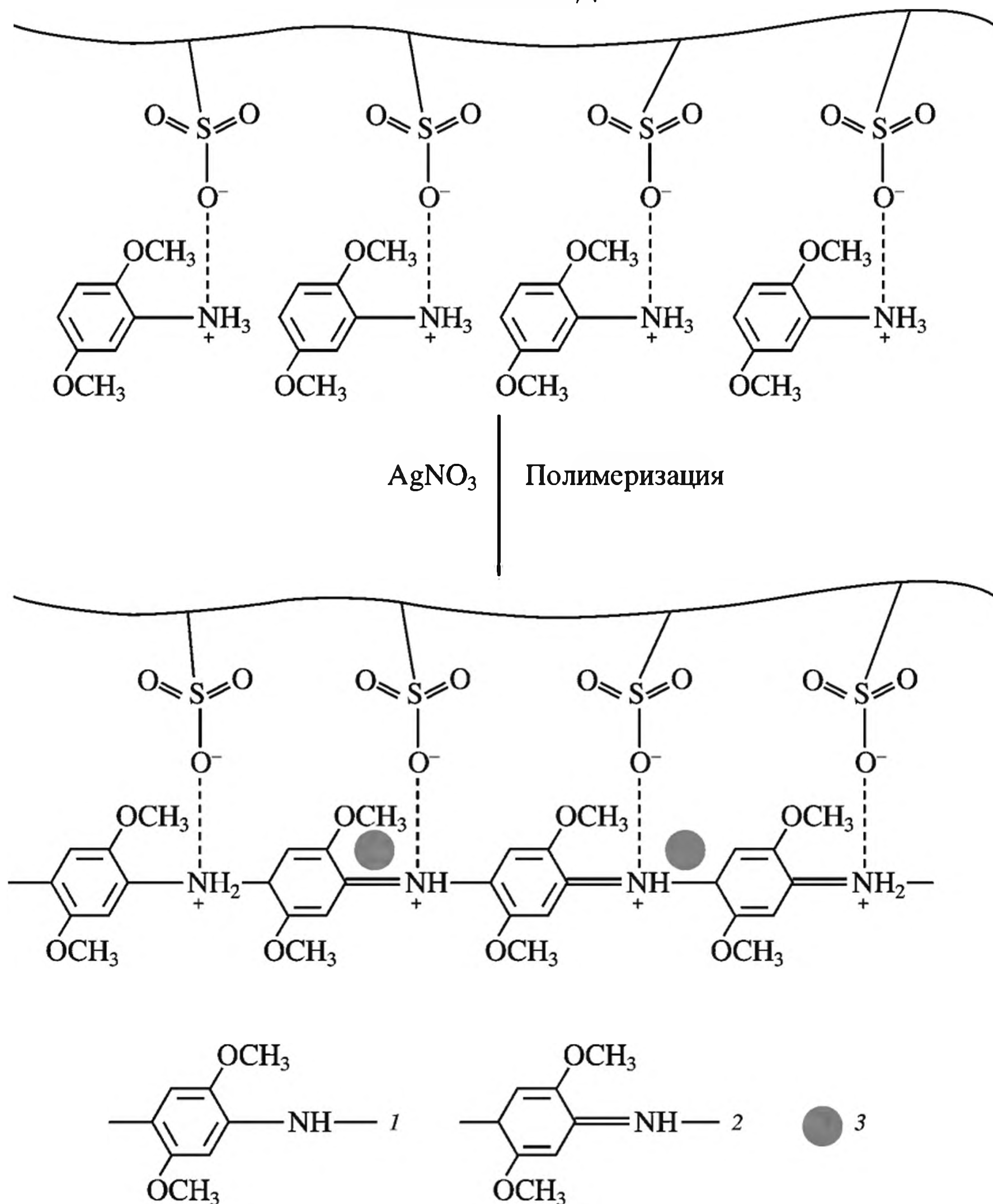


Схема 1.13. Восстановление ионов металла в матрице проводящего полимера

1 – фениламиновые звенья в ПДМА; 2 – хииниминовые звенья в ПДМА; 3 – наночастица Ag

Однако довольно часто для получения биметаллических наночастиц применяют более слабые восстановители, что позволяет эффективнее контролировать процессы нуклеации и роста [337, 338, 341–345]. В некоторых случаях прибегают к смеси восстановителей (например, смесь боран-трет-бутиламина и гексадекандиола в синтезе Pt₃Ni наночастиц [346]).

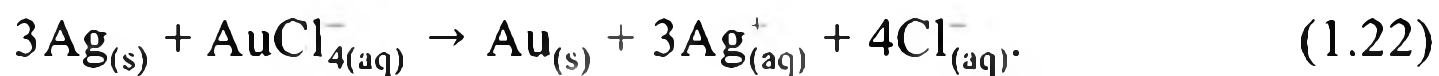
Характер восстановителя позволяет кинетически контролировать реакцию совосстановления. Например, благодаря слабой восстанавливающей силе ПВПр генерирование и присоединение атомов металла в ходе синтеза биметаллических наночастиц Pd–Pt происходит медленно, и образующиеся кластеры на стадии зародышеобразования легко коалесцируют, что может приводить к формированию двойниковых зародышей. Последующий рост частиц сопровождается генерированием звездообразных декаэдронов и треугольных нанопластин [347]. Когда вместо ПВПр применяют этиленгликоль, скорость совосстановления значительно возрастает, быстрое восстановление приводит к резкому увеличению степени перенасыщения и, следовательно, к быстрому росту зародыша с формированием монокристалла искаженной октаэдрической формы. Примеры таких реакций можно найти также в недавнем обзоре [341].

Редокс-потенциалы реагентов. Известно, что металлы с более высоким редокс-потенциалом восстанавливаются в первую очередь. Именно химическое поведение второго металла по завершении его восстановления определяет конечную структуру продукта. Если второй металл осаждается гомогенно на поверхности предобразовавшегося зародыша, то формируется структура ядро–оболочка; при отложении металла лишь на какой-либо специфической грани могут быть получены гетероструктуры. В случае, если атом второго металла диффундирует в кристаллическую структуру первого металла с формированием связи металл–металл, образуются интерметаллиды или сплавы. В зависимости от условий динамически стабильное состояние становится предпочтительным. Если, например, совосстанавливаются два различных металла, А и В, и редокс-потенциал А выше, чем В, это приводит к формированию структуры ядро(А)–оболочка(В). Однако в присутствии сурфактанта или стабилизирующего лиганда, которые могут прочно связываться с А, частицы обратного типа с ядром В и оболочкой А будут более стабильны.

Эффективное средство выравнивания относительного содержания восстанавливаемых металлов в сплаве и соответствующих ионов в растворе – это выбор лигандов, обеспечивающий наибольшее сближение редокс-потенциалов комплексов, содержащих в своем составе ионы соосаждаемых металлов. Однако равенство редокс-потенциалов комплексов различных металлов не означает, что их ионы будут восстанавливаться с одинаковой скоростью. Существенное значение имеют кинетические факторы, определяющие скорость разряда различных ионов в конкретных условиях, при которых проводится совместное осаждение металлов [53].

Интересная синтетическая стратегия получения полых наноструктур основана на взаимодействии раствора определенной соли металла с твердым темплатом более электрохимически активного металла. Типичные примеры включают соли Au(III), Pt(II) и Pd(II) и наночастицы или нанопроволоки серебра [348]. Схематическая иллюстрация экспериментальной процедуры такого процесса представлена на рис. 1.33.

Из-за более высокого редокс-потенциала пары $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ (0.99 В по отношению к с.в.э.) по сравнению с парой Ag^+/Ag (0.80 В по отношению к с.в.э.) наноструктуры серебра, суспендированные в растворе, могут окисляться HAuCl_4 согласно следующей реакции замещения:



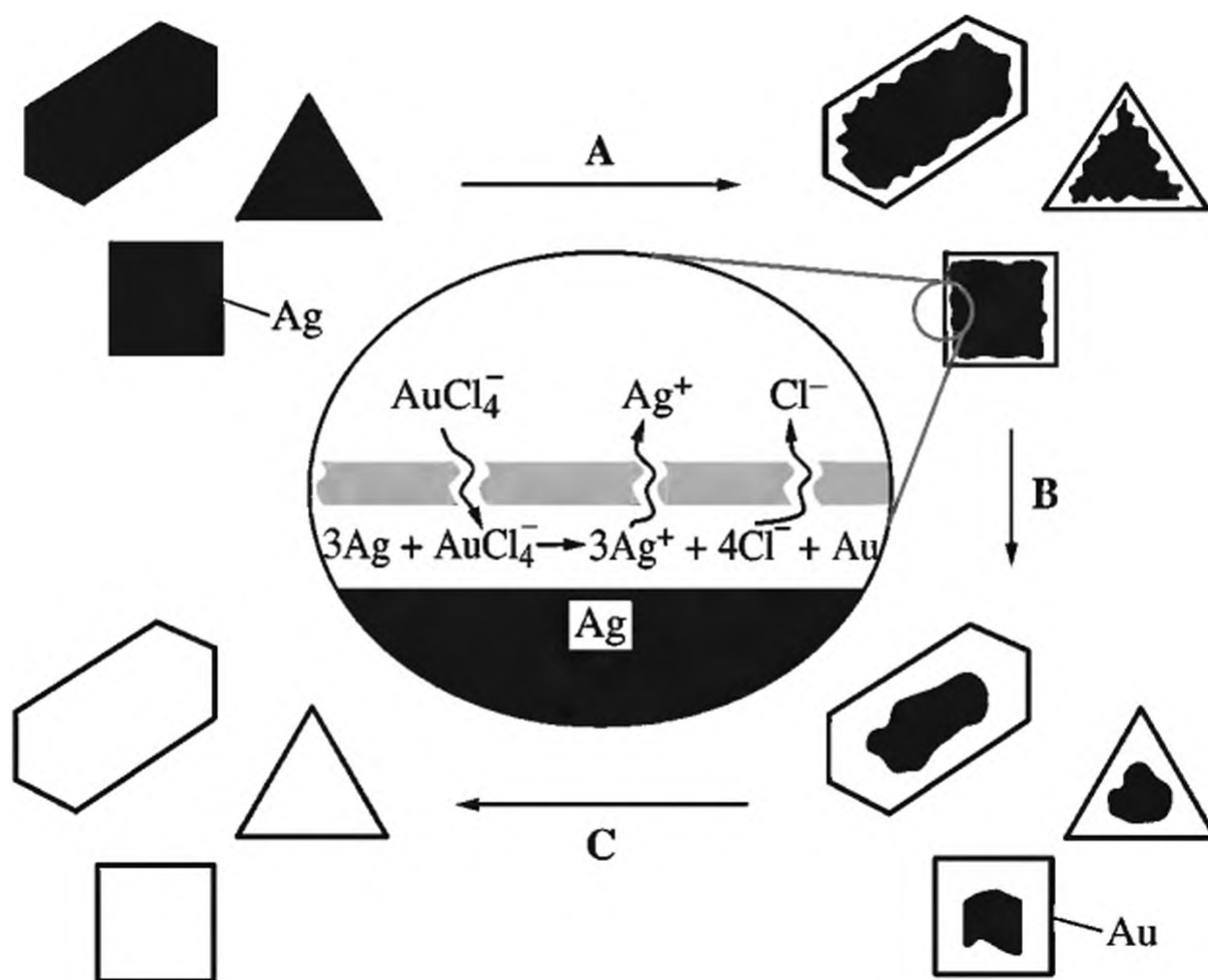
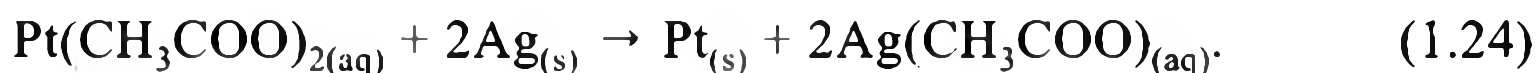
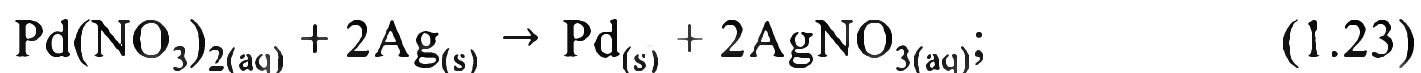


Рис. 1.33. Схема формирования полых наноструктур

Этапы: А, В – добавление HAuCl_4 к дисперсии наночастиц Ag и реакции замещения; С – полное израсходование темплатного металла и последующий отжиг оболочки полый наноструктуры

Элементарное золото, образующееся в этой реакции, локализуется в непосредственной близости к поверхности темплата. Здесь происходит его нуклеация и рост до малых частиц и в конечном итоге формируется тонкая оболочка вокруг темплата Ag. На начальной стадии оболочка, вероятно, имеет незамкнутую структуру, поскольку HAuCl_4 и AgCl непрерывно диффундируют через слой до тех пор, пока темплат серебра полностью не израсходуется. При температуре 100°C оболочка Au приобретает кристаллическую структуру посредством процессов оствальдовского созревания. Таким способом формируются полые структуры с определенными размерами полости и однородными высококристаллическими стенками. Основные характеристики таких наноструктур определяются параметрами темплатной частицы. Более высокие редокс-потенциалы пар Pd^{2+}/Pd (0.83 В по отношению к с.в.э.) и Pt^{2+}/Pt (1.2 В по отношению к с.в.э.) позволяют также генерировать Pd- и Pt-полые наноструктуры при взаимодействии солей этих металлов с темплатом Ag:



Молярное соотношение металлических прекурсоров. Для биметаллических наноструктур состав-контролируемый синтез особенно важен, поскольку их физические и химические свойства определяются составом. Так, поверхностный плазмонный резонанс (ППР) сплава AuAg [349] тонко регулируется молярным соотношением Au:Ag в блок-сополимере на основе 4-ВП и стирола (ПС-блок-ПВП) (рис. 1.34). С уменьшением содержания Au пик ППР претерпевает синий сдвиг в направлении к ППР наночастиц Ag.

Поскольку скорость восстановления Ag^+ ниже, чем Au^{3+} , долю серебра можно повысить, увеличивая продолжительность реакции или концентрацию прекурсора. $\text{Au}_{0.52} : \text{Ag}_{0.48}$ и $\text{Au}_{0.39} : \text{Ag}_{0.61}$ наночастицы сплавов были синтезированы при совосстановлении AgNO_3 и HAuCl_4 (молярное соотношение 20:1) при 120 °С за 1 и 2 ч соответственно [350].

Формирование гомогенных твердых растворов наблюдали для бинарной системы наночастиц Au-Pt в поверхностном полиэлектролитном слое “полимерной щетки” из цепей поли(2-аминоэтилметакрилата гидрохлорида) [254], о чем свидетельствует линейная зависимость параметра кристаллической решетки от содержания Au в нанокompозите (рис. 1.35).

Для получения биметаллических наночастиц, как однородных по составу, так и в виде градиентных наноструктур, в том числе и на поверхности различных подложек, интересными представляются также возможности так называемого программируемого послойного синтеза [351], позволяющего регулировать размер и морфологию наночастиц.

Таким образом, химические реакции восстановления являются наиболее распространенными и доступными методами получения наночастиц и композитов на их основе. Широкий выбор восстанавливающих агентов и огромное разнообразие синтетических и природных полимеров и сурфактантов, используемых в качестве матричных и стабилизирующих сред, многопара-

Рис. 1.34. UV-vis спектры поглощения нанокompозитов ПС-блок-ПВП /Ag (1), ПС-блок-ПВП/AuAg в разных молярных соотношениях Au:Ag (1 : 3 (2); 1 : 2 (3); 1 : 1 (4); 2 : 1 (5); 3 : 1 (6)) и ПС-блок-ПВП/Au (7)

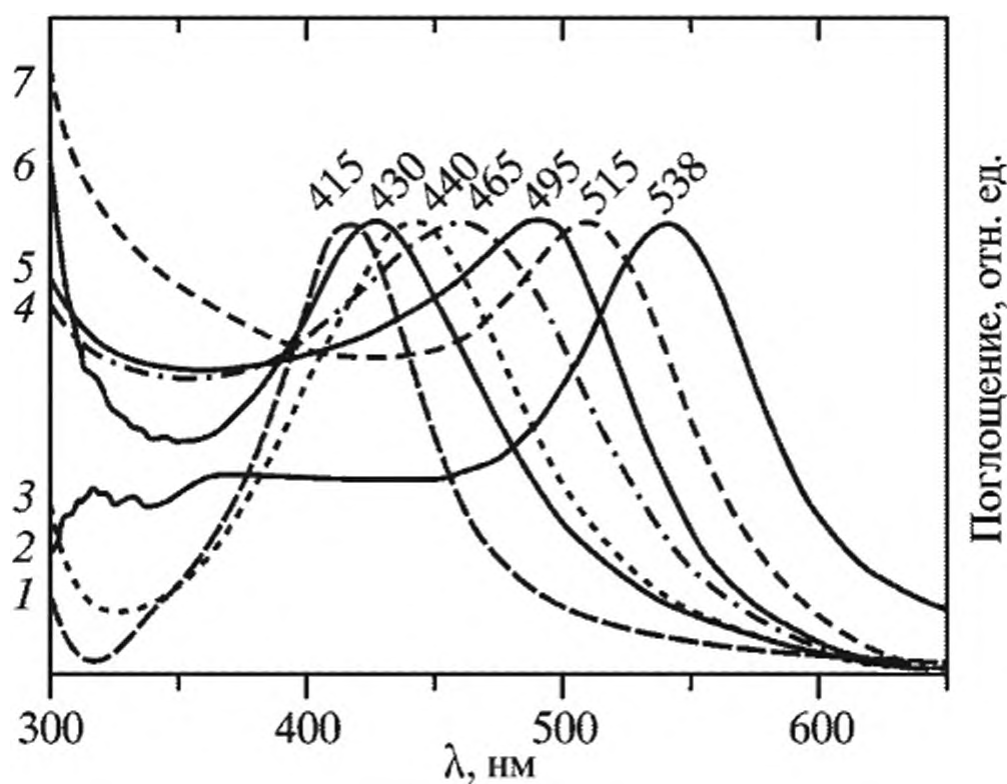
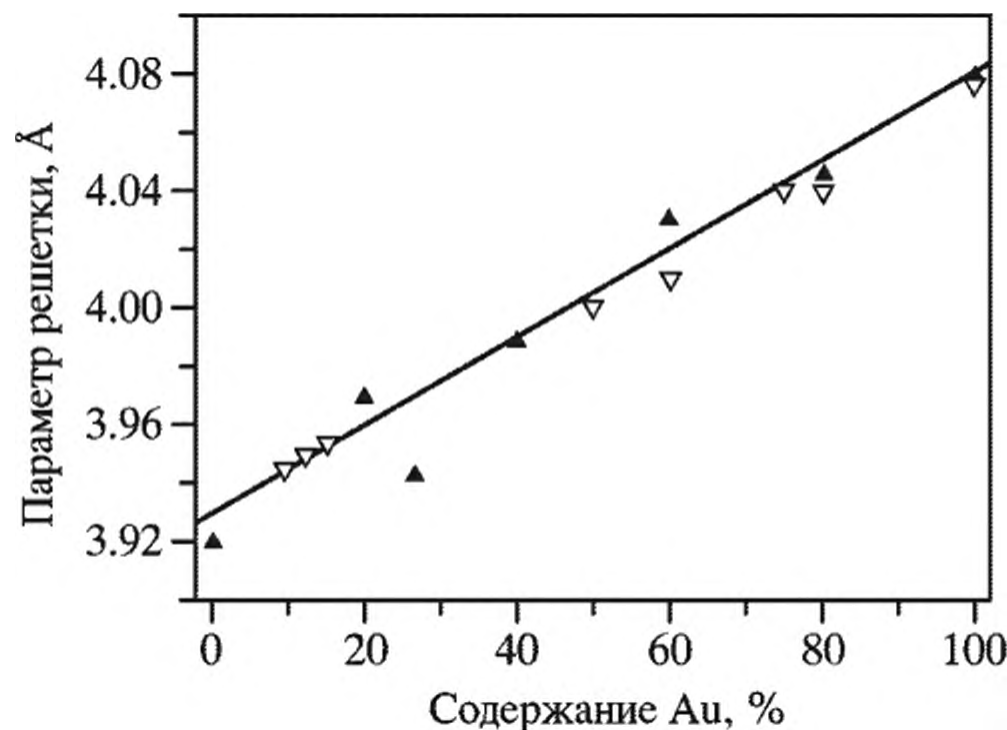


Рис. 1.35. Зависимость периода кристаллической решетки сплава Au-Pt от содержания в нем Au
Значки – разброс измерений



метровый контроль условий реакций (температура, молярные соотношения реагентов, рН среды и др.) позволяют конструировать материалы с заданным строением и свойствами.

Отдельные характеристики условий восстановительных реакций, состава и размера дисперсной фазы нанокомпозитов приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11. Синтез и некоторые характеристики нанокомпозитов, получаемые реакциями восстановления в полимерных матрицах

Нано-частица	Диаметр наночастицы, нм	Восстанавливающий агент	Стабилизирующий агент	Условия	Литература
<i>Восстановление in statu nascendi в полимерной матрице</i>					
Cu, Cu@Cu ₂ O	48.2±7.8	Гидразин-гидрат (0.1 М)	ПВПр (M _w = 360 000)	60 °С, ДМФА, Cu(OAc) ₂ · Н ₂ O	[40]
Cu	30–50	N ₂ H ₄ · Н ₂ O раствор; 78–82%	ПАК, M _w = 1800	60 °С, вода, рН 9.2–11, CuSO ₄	[151]
Ag	20–25	NaOH, 5 мас. %	Поли(ААм-со-N,N-метиленбисакриламид)	Вода, комнатная температура	[228]
Pd	2.4±0.7–5.2 ±1.1	H ₂ (0.4 МПа)	Дендритные полимеры, функционализированный перфторалкил-, перфторолигоэфир-, полисилоксан-, алкил- и олигоэтиленгликольными группами	Палладий ацетил-ацетонат, СО ₂ , 100 °С, 90 мин	[184]
Au	1.25	NaBH ₄	Полистирол- <i>нр</i> -поли(2-метил-пропеноилоксиэтил)триметиламмоний хлорид	AuCl ₄ ²⁻	[252]
Pt	2.1	То же	То же	PtCl ₆ ²⁻	[252]
Pd	2.4	То же	То же	PdCl ₄ ²⁻	[252]
Ag	7.5	NaBH ₄	ПС-N,N-диэтилдитиокарбамат- <i>нр</i> -(ПМК-блок-ПММА)	([AgNO ₃]/[COO] – 1.2 моль/моль, ([NaBH ₄]/[Ag] – 2.0 моль/моль), THF, 258 °С	[157]
Pt	2.1±0.2	NaBH ₄	Поли(1-бутил-3-винилимидазолий бромид), поли-(N-винил-2-пирролидон) (ПВПр), M _n = 55 000),	K ₂ PtCl ₄ , комнатная температура, 1 ч	[281]
Ag	1–3	H ₂ , 60 °С, 2 МПа	Хитозан, M = 140 000, степень деацетилирования 98%	1,5-Циклооктадиен)-, 1,1,5,5,5-гексафторацетил-ацетонат серебра, СО ₂	[185]

Таблица 1.11 (окончание)

Нано-частица	Диаметр наночастицы, нм	Восстанавливающий агент	Стабилизирующий агент	Условия	Литература
Cu	1–40	H ₂ , 125 °C, 2 МПа	Хитозан, M = 140 000, степень деацетилирования 98%	1,1,1,5,5,5-Гексафторацетилацетонат меди, гидрат Cu, диоксид углерода	[185]
Ag		Гидразин-гидрат (2 · 10 ⁻² М)	ПММА	Аммиачный раствор оксида серебра (10 ⁻² –10 ⁻⁴ М), 1,2-дихлорэтан	[175]
Ag	5–35	УФ (λ _{max} = 320 нм)	ПГЭМА	Аммиачный раствор оксида серебра (10 ⁻² –10 ⁻⁴ М), 1,2-дихлорэтан, 2-гидроксиэтилметакрилат	[175]
Ag	~20	Этанол	ПВПр	AgNO ₃ , 76–79 °C	[156]
Au	2.5±0.2, 2.4±0.3, 2.0±0.2	Безводный N ₂ H ₄ (0.02 об. %)	(ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₁₇) ₄ (ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₃₇) ₄ (ПС ₂₅ -блок-П4ВП ₆₃) ₄	0.5 экв. HАuCl ₄ · 3Н ₂ О, 24 ч, 0.2 мг/мл мицеллярного раствора	[206]
Полимер как восстанавливающий агент					
Au	~5	Акриламид, сульфит натрия	Сополимер акриламида и N,N-метиленбисакриламид, сульфит натрия.	HАuCl ₄ , 0.25 mM в воде pH 7.0, 70 °C	[303]
Ag	10–40	Поли(метилвиниловый эфир-со-малеиновый ангидрид)	Поли(метилвиниловый эфир-со-малеиновый ангидрид)	AgNO ₃ (10 ⁻⁴ –10 ⁻³ М), вода, pH 8–9, NaOH	[290]
Ag	12	Поли(2,5-диметоксисанилин)	Поли(стиролсульфоновая кислота)	AgNO ₃ , [Ag]: [мономер] = 2:1 моль), pH 1.4	[334]
Au	18–40	Карбоксиметилцеллюлоза, метигидроксизтилцеллюлоза	Карбоксиметилцеллюлоза, метигидроксизтилцеллюлоза	HАuCl ₃ · 3Н ₂ О, pH 5.7–9.0	[287]
Pt	2 нм	ПВПр, НСНО	ПВПр, M _w = 10 000	PtCl ₄ , pH 12, NaOH	[321]
Ag	8.7–15.4	Поли(уретан акрилат-со-стирол)	Поли(уретан акрилат-со-стирол)	AgNO ₃ (0.5 мас. %), 65 °C, 3–4 ч	[296]

1.3. Методы электрохимического восстановления

Преимуществами электрохимического метода получения наноструктурированных материалов являются его относительная простота, высокие выходы реакций, отсутствие побочных продуктов реакции. Известны несколько подходов к получению таких материалов.

1.3.1. Электрохимическое осаждение

Этот метод основан на реакциях электрохимического осаждения наночастиц на различные поверхности, включая полимерные темплаты [352], графитовые или углеродные подложки [353, 354] и т.д. В качестве темплатов используют нанопористые материалы, такие как травленные полимеры, анодированный оксид алюминия и др. [355–357]. Электрохимическое осаждение осуществляется за счет нанесения пленки металла на одну поверхность мембраны, которая действует как катод для гальванопокрытия. Соответствующие ионы металла затем электрохимически восстанавливаются и откладываются в порах темплатной мембраны [358–360]. Размеры и морфология наночастиц могут контролироваться варьированием параметров электроосаждения, таких как величина напряжения, температура, время отложения, и природой сурфактантов и полимеров [358, 361, 362]. Наночастицы выделяются из темплата физико-химическими средствами [363].

Электрохимический синтез в травленных темплатах – эффективный метод получения мультисегментированных нанопроволок различных металлов [361, 364]. Иногда процессы химического восстановления в растворе и электрохимического осаждения комбинируются. Таким способом, например, получают высокоориентированные трехугольные наночастицы золота на проводящих стеклянных поверхностях [365].

1.3.2. Прямое электровосстановление ионов металлов в растворе электролита

Способ заключается в прямом электровосстановлении ионов металлов в водных электролитах [366]. Основная трудность, с которой приходится сталкиваться в этом случае – это конкуренция двух противоположных процессов. С одной стороны, это образование наночастиц металлов, с другой – электросаждение металла на поверхности катода [367], причем второй процесс обычно доминирует.

При потенциостатических условиях имеет место электроосаждение наночастиц Pt из водных растворов H_2PtCl_6 . Необходимо использование стабилизатора (тетраалкиламмонийных солей) для предотвращения отложения частиц на поверхности катода [8].

1.3.3. Метод анодного окислительного электролиза

Общие положения. Восстановление проводится в электролизной ячейке, с растворением анода как источника металла. В качестве электролита и стабилизирующего сурфактанта чаще всего используют тетраалкиламмо-

Анод: $M_{\text{bulk}} \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Катод: $M^{n+} + ne^{-} + \text{стабилизатор} \longrightarrow M_{\text{col}}/\text{стабилизатор}$

$M_{\text{bulk}} + \text{стабилизатор} \longrightarrow M_{\text{col}}/\text{стабилизатор}$

Схема 1.14. Электрохимическое получение коллоидов переходных металлов

нийные соли. Общая схема процесса включает окисление блочного металла анода с образованием катионов металла, которые мигрируют к катоду, где происходит их восстановление до атомарного металла. Формирующиеся при этом кластеры, захваченные сурфактантом, образуют устойчивые коллоиды [368, 369] (схема 1.14).

Рост частиц осуществляется преимущественно по механизму коалесценции сформировавшейся коллоидной частицы с ансамблями реакционных атомов [148]. Основными факторами, позволяющими контролировать размеры частиц в электрохимическом процессе, являются полярность среды, плотность тока, расстояние между электродами, температура.

Влияние плотности тока. Известно, что критический размер r_c кластера при образовании порошка металла на катоде определяется по уравнению [370]

$$r_c = \frac{2M\gamma}{nF\eta\rho}, \quad (1.25)$$

где M – молекулярная масса; γ – поверхностное натяжение; F – постоянная Фарадея; η – перенапряжение; ρ – плотность кластера; n – валентность.

Из уравнения (1.25) следует, что r_c находится в обратной зависимости от величины перенапряжения, которое напрямую связано с плотностью тока; т.е. при более высокой плотности тока формируются частицы меньшего размера. Такую тенденцию наблюдали при получении наночастиц Pd с размерами 2.56 и 1.39 нм под действием тока 2.16 и 5.41 мА/см² соответственно [148]. Кроме того, при более длительных временах электролиза и низкой плотности тока наночастицы имели бимодальное распределение, в то время как при высоких плотностях тока наблюдалось узкое распределение частиц по размеру. С повышением плотности тока растут и выходы реакции [371].

Расстояние между электродами – один из важных факторов контроля за дисперсностью частиц, хотя причины этого не совсем ясны. Так, при расстоянии между электродами 5 мм формировались частицы малого и постоянного размера независимо

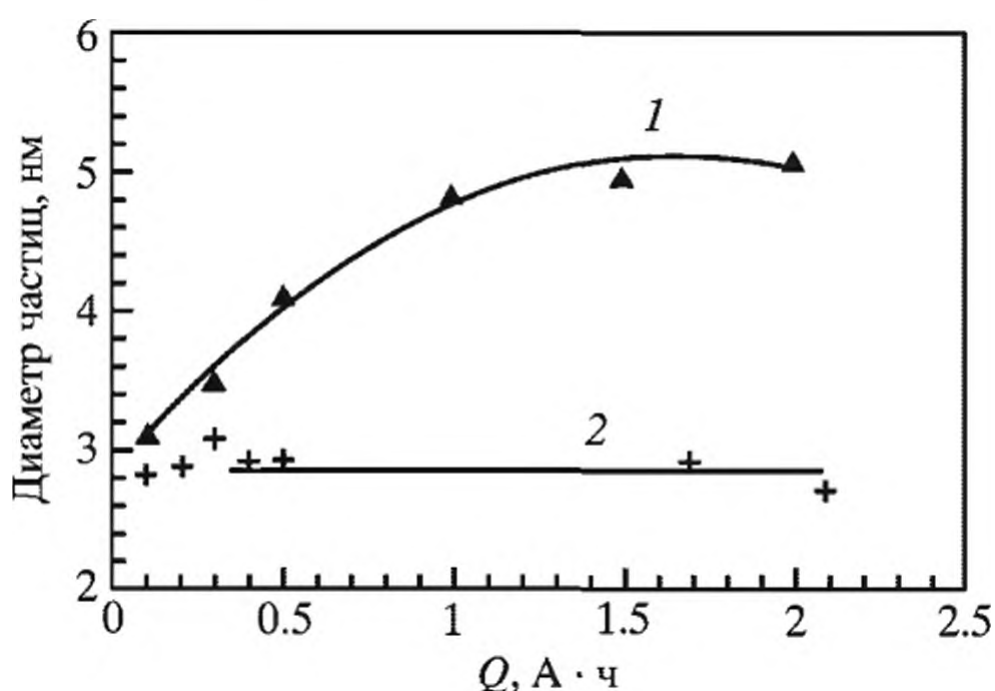


Рис. 1.36. Зависимость размера коллоидных частиц Pd, стабилизированных $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$, от расстояния между электродами при различных величинах заряда Q

Условия эксперимента: температура – 20 °С; плотность тока – 5.41 мА/см²; ТГФ; расстояние между электродами: 1 – 0.75 мм; 2 – 5 мм

от продолжительности электролиза, в то время как при 0.75 мм размер частиц был больше и увеличивался по ходу реакции (рис. 1.36) [148]. По-видимому, определяющую роль при этом играют скорости переноса, а также электрофоретическая мобильность в системе, т.е. факторы, пропорционально зависящие от поля.

Заключение

Химическое восстановление ионов металлов в водных или неводных средах в присутствии полимеров, выполняющих роль стабилизирующей матрицы и/или восстанавливающих агентов, является наиболее распространенным методом в стратегии конденсационного синтеза нанокомпозитов. Согласно классической схеме, восстановление металлосодержащих прекурсоров (солей металлов, мономерных и полимерных комплексов, металлоорганических соединений и др.) включает ряд последовательных превращений: атом металла \rightarrow кластер \rightarrow коллоидная частица. Использование сильных восстановителей, например борогидридов, аминов, аминоборанов и т.п., как правило, приводит к формированию малых и в определенной степени монодисперсных частиц, в то время как действие более слабых восстановителей (цитратов, аскорбиновой кислоты, спиртов и т.п.) выражается в более низких скоростях восстановления и более узком распределении частиц по размерам. Именно растворные методы химического восстановления позволяют осуществлять многопараметровый контроль за составом и размерами наночастиц, распределением их по дисперсности и форме, а также за их стабильностью.

Исследование кинетики и механизма процессов восстановления [372] свидетельствует о том, что формирование монодисперсных наночастиц следует классическим механизмам зародышеобразования и роста наночастиц, включающим быструю нуклеацию с формированием большого числа зародышей и последующий рост зародышей за счет молекулярного присоединения [373–375]. В случае агрегации небольших нанокристаллитов задача усложняется. Для описания этого процесса применяются альтернативные модели, согласно которым начальная нуклеация и рост происходят из нанокристаллических агрегатов критических размеров. Рост наночастиц достигается коалесценцией этих агрегатов, а формирующиеся частицы отличаются поликристаллическостью, бимодальным распределением по размеру на ранних стадиях и S-образной кинетикой роста [376–378].

Синтез анизотропных наночастиц в растворах зачастую требует отклонения от термодинамически контролируемых маршрутов реакции в сторону кинетически управляемых, что достигается, например, снижением скорости разложения прекурсора или использованием более слабого восстанавливающего агента и др. Типичным подходом для синтеза анизотропных частиц является методология “затравок” – введение в раствор небольшого количества заранее полученных зародышевых зерен наночастиц [379]. Ключевым моментом при этом становится выявление взаимосвязи основных физико-химических параметров с размером и формой частиц. Систематические исследования в этом направлении обширны [109, 110, 380–382]. Так, в одностадийном полиольном синтезе, благодаря варьированию условий реакции (температуры,

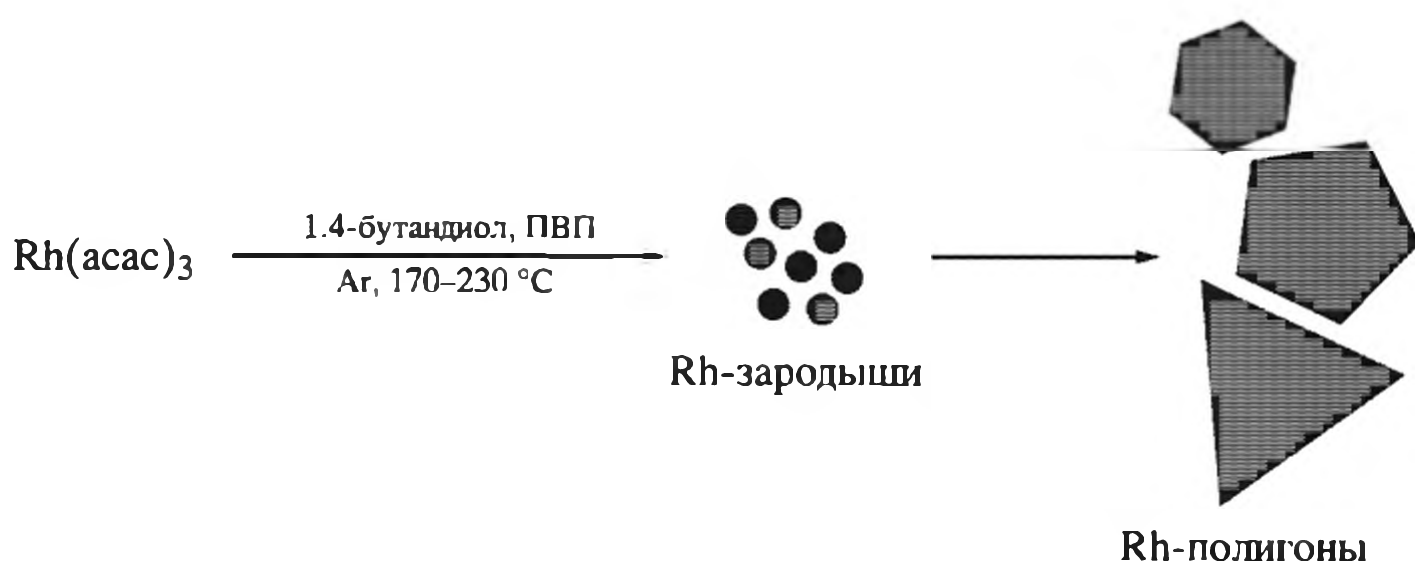


Схема 1.15. Схема полиольного синтеза нанокристаллов Rh с различной полигонной структурой

концентрации прекурсора $\text{Rh}(\text{acac})_3$, выбора инертной или окислительной среды, продолжительности реакции) и тем самым тонкому регулированию скоростей нуклеации и роста нанокристаллов удастся синтезировать монодисперсные кристаллы наночастиц Rh [383] с различной формой (схема 1.15). Двумерные проекции полученных нанокристаллов представляют собой гексагоны, пентагоны и треугольники с каталитически активной (111) поверхностью и высокой (>45%) долей термодинамически стабильных двойниковых частиц (гексагоны и пентагоны).

Наночастицы с выраженной анизотропией свойств поверхности (частицы-янусы) получают путем создания пространственных затруднений к части поверхности модифицируемого нанообъекта и химическому воздействию на открытую поверхность. Метод маскировки использован для формирования упорядоченного поверхностного слоя наночастиц серебра с использованием двух типов модификаторов с образованием наночастиц-янусов [384]. Для селективного изменения поверхности наночастицы Ag адсорбировали на аминокремнезем, а затем подвергали последовательному химическому модифицированию додекантиолом и бутилксантогенатом калия.

Необходимо отметить, что хотя химические методы позволяют получать наночастицы с контролируемым составом, размерами и однородным распределением, использование органических растворителей и опасных химических реагентов представляет потенциальный риск для окружающей среды. Помимо этого, целевые продукты часто загрязняются следовыми количествами восстановителей или промежуточными соединениями реакций. Некоторые из этих проблем успешно решаются при использовании физико-химических методов получения нанокомпозитов.

Литература

1. *Niederberger M., Garnweitner G.* // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 7282.
2. *Iijima S.* // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
3. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8706.
4. *Peng X.G., Manna L., Yang W.D., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P.* // Nature. 2000. Vol. 404. P. 59.
5. *Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 1025.

6. Dai Z.R., Pan Z.W., Wang Z.L. // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13. P. 9.
7. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan Y.Q. // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 353.
8. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 3893.
9. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 7174.
10. Jeong U., Wang Y., Ibisate M., Xia Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15. P. 1907.
11. Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. // *Angew. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 4630.
12. Pinna N., Niederberger M. // *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2008, 47, 5292.
13. Feldmann C., Goesmann H. // *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 1362.
14. Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somerjai G.A., Alivisatos A.P. // *Science*. 2004. Vol. 304. P. 711.
15. Selvakannan P.R., Sastry M. // *Chem. Commun.* 2005. Vol. 13. P. 1684.
16. Jun Y.W., Choi J.S., Cheon J. // *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 3414.
17. Skrabalak S.E., Chen J., Au L., Liu X., Li X., Xia Y. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 3177.
18. Kim D., Park J., An K., Yang N.K., Park J.G., Hyeon T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 5812.
19. Wang X., Fu H., Peng A., Zhai T., Ma Y., Yuan F., Yao J. // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 1636.
20. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. *Metallopolymer nanocomposites*. Berlin: Springer, 2005.
21. Kuo C.H., Huang M.H. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 2012.
22. Chen S., Wang Z.L., Ballato J., Foulger S.H., Carroll D.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 16186.
23. Turkevich J., Stevenson P.C., Hiller P.C.J. // *Discus. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. P. 55.
24. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000.
25. Hornstein B.J., Finke R.G. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 139.
26. Cacciuto A., Auer S., Frenkel D. // *Nature*. 2004. Vol. 428. P. 404.
27. Gasser U., Weeks E.R., Schofield A., Pusey P.N., Weitz D.A. // *Science*. 2001. Vol. 292. P. 258.
28. La Mer V.K., Dinegar R.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 4847.
29. Yin Y., Alivisatos A.P. // *Nature*. 2005. Vol. 437. P. 664.
30. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. P. 5343.
31. Peng Z.A., Peng X. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 3343.
32. Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. // *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 4630.
33. Ciacchi L.C., Mertig M., Pompe W., Meriani S., De Vita A. // *Platinum Met. Rev.* 2003. Vol. 47. P. 98.
34. Ciacchi L.C., Pompe W., De Vita A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 7371.
35. Ciacchi L.C., Pompe W., De Vita A. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 1755.
36. Ciacchi L.C., Mertig M., Seidel R., Pompe W., De Vita A. // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 840.
37. Finney E.E., Finke R.G. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 317. P. 351.
38. S. Kinge, M. Crego-Calama, Reinhoudt D.N. // *Chem. Phys. Chem.* 2008. Vol. 9. P. 20.
39. Haas I., Shanmugam S., Gedanken A. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 16947.
40. Pastoriza-Santos I., Sa'nchez-Iglesias A., Rodri'guez-Gonza'lez B., Liz-Marza'n L.M. // *Small*. 2009. Vol. 5, No. 4. P. 440.
41. Епишов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45, № 3. С. 20.
42. Keki S., Nagy L., Deak G., Zsuga M., Somogyi L., Levai A. // *J. Amer. Soc. Mass Spectr.* 2004. Vol. 15. P. 879.

43. McLean J.A., Stumpo K.A., Russell D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 5304.
44. Li X., Kuznetsov A.E., Zhang H.F., Boldyrev A.I., Wang L.S. // Science. 2001. Vol. 291. P. 859.
45. Peyser L.A., Vinson A.E., Bartko A.P., Dickson R.M. // Science. 2001. Vol. 291. P. 103.
46. Zheng J., Dickson R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 13982.
47. Petty J.T., Zheng J., Hud N.V., Dickson R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 5207.
48. Henglein A. // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 154. P. 473.
49. Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 4657.
50. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 339.
51. Ershov B.G., Sukhov N.L., Troitskii D.A. // Radiat. Phys. Chem. 1992. Vol. 39, N 1. P. 127.
52. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. // J. Phys. Chem., 1994. Vol. 98, N 42. P. 10888.
53. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Минск: Изд-во Минского ун-та, 1987.
54. Wu Z., Chen J., Jin R. // Adv. Funct. Mater. 2011. Vol. 21. P. 177.
55. Talapin D.V., Rogach A.L., Haase M., Weller H. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 12278.
56. Talapin D.V., Rogach A.L., Shevchenko E.V., Kornowski A., Haase M., Weller H. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 5782.
57. Zhang Q., Xie J., Liang J., Lee J.Y. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 1387.
58. Lee D.K., Park S.I., Lee J.K., Hwang N.M. // Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 5281.
59. Samia A.C.S., Schlueter J.A., Jiang J.S., Bader S.D., Qin C.J., Lin X.M. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 5203.
60. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 2313.
61. Park J., Lee E., Hwang N.M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y., Park J.G., Noh H.J., Kim J.Y., Park J.H., Hyeon T. // Angew. Chem. 2005. Vol. 117. P. 2932.
62. Murphy C.J., Jana N.R. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 80.
63. Yu H., Gibbons P.C., Kelton K.F., Buhro W.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 9198.
64. Wilcoxon J.P., Provencio P.P. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 6402.
65. Lei S., Tang K., Fang Z., Zheng H. // Crystal Growth & Design. 2006. Vol. 6. P. 1757.
66. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H. // Nano Lett. 2001. Vol. 1. P. 207.
67. Hambrock J., Becker R., Birkner A., Weiss J., Fischer R.A. // Chem. Commun. 2002. P. 68.
68. Jana N.R., Peng X. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 14280.
69. de Mello Doneg C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. // Small. 2005. Vol. 1. P. 1152.
70. van Embden J., Mulvaney P. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 10226.
71. Tadros T.F. Applied surfactants. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
72. Biofunctionalization of nanomaterials/ Ed. C.S.S.R. Kumar. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
73. Wang Y., Xu X., Tian Z., Zong Y., Cheng H., Lin C. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 2542.
74. Song Y., Hormes J., Kumar C.S.S.R. // Small. 2008. Vol. 4. P. 698.
75. Wu Z., Suhan J., Jin R. // J. Mater. Chem. 2009. Vol.19. P. 622.
76. Wu Z., Lanni E., Chen W., Bier M.E., Ly D., Jin R. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 16672.

77. Wu Z., Jiang D., Lanni E., Bier M.E., Jin R. // J. Phys. Chem. Let. 2010. Vol. 1. P. 1423.
78. Sau T.K., Rogach A.L. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1781.
79. Xie S., Liu X. Y., Xia Y. // Nano Research. 2015. Vol. 8. P. 82.
80. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 60.
81. Ho P.-F., Chi K.-M. // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 1059.
82. Xiong Y., Siekkinen A.R., Wang J., Yin Y., Kim M.J., Xia Y. // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 2600.
83. Washio I., Xiong Y., Yin Y., Xia Y. // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 1745.
84. Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z.-Y., Xia Y. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 8563.
85. Lim B., Camargo P.H.C., Xia Y. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 10437.
86. Xiong Y., McLellan J.M., Chen J., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 17118.
87. Sun Y., Xia Y. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 695.
88. Sun Y., Mayers B., Xia Y. // Nano Let. 2003. Vol. 3. P. 675.
89. Partridge H., Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R. // Chem. Phys. Let. 1990. Vol. 175. P. 531.
90. Leisner T., Vajda S., Wolf S., Woste L. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 1017.
91. Xiong Y., Washio I., Chen J., Sadilek M., Xia Y. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2007. Vol. 46. P. 4917.
92. Pileni M.-P. // Nat. Mater. 2003. Vol. 2. P. 145.
93. Brown S., Sarikaya M., Johnson E. // J. Mol. Biol. 2000. Vol. 299. P. 725.
94. Shankar S.S., Rai A., Ahmad A., Sastry M. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 566.
95. Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y. // Nano Let. 2003. Vol. 3. P. 955.
96. Pillai Z.S., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 945.
97. Rashid M.H., Bhattacharjee R.R., Kotal A., Mandal TK. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 7141.
98. Rashid M.H., Manda T.K. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 16750.
99. Rashid H., Mandal T.K. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 2261.
100. Liu M., Guyot-Sionnest P. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 22192.
101. Sau T.K., Murphy C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 8648.
102. Faraday M. // Philos. Trans. Roys. Soc. London 1857. Vol. 151. P. 183.
103. Eniüstün B.V., Turkevich J. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. P. 3317.
104. Turkevich J., Kim G. // Science. 1970. Vol. 169. P. 873.
105. Wang Y., Ren J., Deng K., Gu L.J., Tang Y. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1622.
106. Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 311. P.417.
107. Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 454.
108. Kim F., Connor S., Song H., Kuykendall T., Yang P. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2004. Vol. 43. P. 3673.
109. Humphrey S M., Grass M.E., Habas S.E., Niesz K., Somorjai G.A., Tille T.D. // Nano Let. 2007. Vol. 7. P. 785.
110. Zettsu N., McLellan J. M., Wiley B., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1288.
111. Cha S.I., Mo C.B., Kim K.T., Jeong Y.J., Hong S.H. // J. Mater. Res. 2006. Vol. 21 P. 2371.
112. Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Kopeikin V.V., Buffat P.A. // J. Crystal Growth. 2005. Vol. 275. P. e2351.
113. Bonnemann H., Richards R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 2455.
114. Kinge S., Bonnemann H. // Appl. Organomet. Chem. 2005. Vol. 19. P. 750.

115. *Bonnemann H., Nagabhushana K.S.* // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P. 739.
116. *Yang Y., Yan Y., Wang W., Li J.R.* // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 175603.
117. *Васильев Р.Б., Дарин Д.Н., Гасков А.М.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. №3. С. 1190.
118. *Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G., Narayanan T.N., Joy P.A., Al-Omari I.A., Sakthi Kumar D., Yoshida Y., Anantharaman M.R.* // Nanoscale. Res. Let. 2010. Vol. 5. P. 889.
119. *Komarneni S., Li D., Newalkar B., Katsuki H., Bhalla A.S.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5959.
120. *Yang J., Deivaraj T.C., Too H.-P., Lee J.Y.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 4241.
121. *Hutchins R.O., Learn K., Nazer B., Pytlewski D., Pelter A.* // Org. Prep. Proced. Inter. 1984. Vol. 16. P. 335.
122. *Kalidindi S.B., Sanyal U., Jagirdar B.R.* // Chem. Sus. Chem. 2011. Vol. 4. P. 317.
123. *Goia D.V.* // J. Mater. Chem. 2004, V. 14, P. 451.
124. *Reetz M.T., Maase M.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 773.
125. *Welch C.M., Comp R.G.* // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 384. P. 601.
126. *Troupis A., Triantis T., Hiskia A., Papaconstantinou E.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 5579.
127. *Lesage de La Haye J., Guigne J.-M., Marceau E., Ruhlmann L., Hasenknopf B., Lacôte E., Rieger J.* // Chem. – A Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 2948.
128. *Ma Y., Zeng J., Li W., McKiernan M., Xie Z., Xia Y.* // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1930.
129. *Sau T.K., Murphy C.J.* // Philos. Mag. 2007. Vol. 87. P. 2143; *Jiang X., Zeng Q., Yu A.* // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 4929.
130. *Torres V., Popa M., Crespo D., Moreno J.M.* // Microelectronic Eng. 2007. Vol. 84. P. 1665.
131. *Van Dong P., Ha C. H., Binh L. T., Kasbohm J.* // Inter. Nano Let. 2012. Vol. 2. P. 9.
132. *Jana N.R.* // Small. 2005. Vol. 1, N. 8–9. P. 875.
133. *Qiu P., Mao C.* // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 11. P. 885.
134. *Lisiecki I., Pileni M.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 3887.
135. *Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 4160.
136. *Tanori J., Pileni M.P.* // Adv. Mater. 1995 Vol. 7. P. 862.
137. *Pinna N., Weiss K., Sack-Kongehl H., Vogel W., Urban J., Pileni M.P.* // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 7982.
138. *Maillard M., Giorgio S., Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 2466.
139. *Germain V., Li J., Ingert D., Wang Z.L., Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 8717.
140. *Salzemann C., Lisiecki I., Urban J., Pileni M.P.* // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 11772.
141. *Salzemann C., Lisiecki I., Urban J., Pileni M.P.* // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 15. P. 1277.
142. *Ji X., Song X., Li J., Bai Y., Yang W., Peng X.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 13939.
143. *Liu X., Huang R., Zhu J.* // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 192.
144. *Yener D.O., Sindel J., Randall C.A., Adair J.H.* // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 8692.
145. *Wei G., Zhou H., Liu Z., Song Y., Wang L., Sun L., Li Z.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 8738.
146. *Zhang J., Liu H., Wang Z., Ming N.* // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 3295.
147. *Тухомиров С.А., Алымов М.И., Трегубова И.В., Шустов В.С.* // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 3–4. С. 105.
148. *Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn-Albrecht T., Vogel W.* // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7, № 5. P. 1084.

149. Miyazaki A., Nakano Y. // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 7109.
150. Jiang X.C., Chen W.M, Chen C.Y., Xiong S.X., Yu A.B. // *Nanoscale. Res. Let.* 2011. Vol. 6. P. 32.
151. Wang Y., Biradar A.V., Wang G., Sharma K.K, Duncan C.T., Rangan S., Asefa T. // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 10735.
152. Salzemann C., Brioude A., Pileni M.P. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 7208.
153. Pedersen D.B., Wang S., Liang S.H. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P.8819.
154. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009.
155. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M. // *Biotechnol. Prog.* 2006. Vol. 22. P. 577.
156. Popov A.K., Brummer J., Tanke R.S., Taft G., Loth M., Langlo R., Wruck A., chmitz R. // *Laser Phys. Let.* 2006. Vol. 3, № 11. P. 546.
157. Ishizu K., Kakinuma H., Ochi K., Uchida S., Hayashi M. // *Polym. Adv. Technol.* 2005. Vol. 16: P. 834.
158. Hirai H., Yakura N. // *Polym. Adv. Tech.* 2001. Vol. 12. P.174.
159. Dur'an Pach'on L., Rothenberg G. // *Appl. Organometal. Chem.* 2008. Vol. 22. P. 288.
160. Ott L.S., Hornstein B.J., Finke R.G. // *Langmuir*. 2006. Vol. 22. P. 9357.
161. Sutton A., Franc G., Kakkar A. // *J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem.* 2009. Vol. 47. P. 4482.
162. Bingwa N., Meijboom R. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 396. P. 1.
163. Hourani R., Whitehead M.A. Kakkar A.K. // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 508.
164. Hourani R., Whitehead M.A., Kakkar A.K. // *Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 2106.
165. Tsunoyama H., Sakurai H., Negishi Y., Tsukuda T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 9374.
166. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2003. Vol. 191. P. 187.
167. Mu X., Evans D.G., Kou Y. // *Catal. Let.* 2004. Vol. 97. P. 151.
168. Pastoriza-Santos I., Liz-Marza'n L.M. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 679.
169. Jiang P., Li S.-Y., Xie S.-S., Gao Y., Song L. // *Chem. Eur. J.* 2004. Vol. 10. P. 4817.
170. Elechiguerra J.L., Larios-Lopez L., Liu C., Garcia-Gutierrez D., Camacho-Bragado A., Yacaman M.J. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 6042.
171. Sun Y., Mayers B., Herrick T., Xia Y. // *Nano Let.* 2003. Vol. 3. P. 955.
172. Toshima N. // *Macromol. Symp.* 2006. Vol. 235. P. 1.
173. Asmussen S.V., Vallo C.I. // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2015. Vol. 466. P. 115.
174. Widoniak J., Eiden-Assmann S., Maret G. // *Colloids and Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects.* 2005. Vol. 270–271. P. 340.
175. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Панова Л.Г. // *Перспективные материалы.* 2011. № 3. С. 84.
176. Park Y., Taranekar P., Park J.Y., Baba A., Fulghum T., Ponnampati R., Advincula R.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 2071.
177. Wang W., Wang G., Wang X., Zhan Y., Liu Y., Zheng C. // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 67.
178. Kumar P.S., Pastoriza-Santos I., Rodri'guez-Gonza'lez B., Garci'a de Abajo F.J., Liz-Marza'n L.M. // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 015606(1–5).
179. Cabane D., Duplessix R. // *J. Physique.* 1987. V. 48. P. 651.
180. Li D., Komarneni S. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89. P. 1510.
181. Соболев Э.Н., Баграмаишвили В.Н., Соболев А.Э., Хоудл С.М. // *Докл. Акад. наук.* 1997. Т. 356, № 6. С. 777.
182. Watkins J., McCarthy T. // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7. P. 1991.
183. Kameo A., Yoshimura T., Esumi K. // *Colloids Surf. A.* 2003. Vol. 215. P. 181.
184. Moisan S., Martinez V., Weisbecker P., Cansell F., Mecking S., Aymonier C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 10602.

185. Саид-Галиев Э.Е., Гамзазаде А.И., Григорьев Т.Е., Хохлов А.Р., Бакулева Н.П., Лютова И.Г., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В. // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 5–6. С. 94.
186. Chatterjee M., Ikushima Y., Hakuta Y., Kawanami H. // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348. P. 1580.
187. Hasell T., Yang J., Wang W., Brown P.D., Howdl S.M. // Mater. Let. 2007. Vol. 61. P. 4906.
188. Sankaran V., Yue J., Cohen R.E., Schrock R.R., Silbey R.J. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1133.
189. Holmberg K. Surfactants and polymers in aqueous solution. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
190. Savic R., Luo L., Eisenberg A., Maysinger D. // Science. 2003. Vol. 300. P. 615.
191. Förster S., Konrad M. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2671.
192. Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A. // Science. 2000. Vol. 287. P. 1989.
193. Luo L., Eisenberg A. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 6804.
194. Luo L., Eisenberg A. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 1012.
195. Mössmer S., Spatz J.P., Möller M., Aberle T., Schmidt J., Burchard W. // Macromolecules. 2000. Vol. 33. P. 4791.
196. Zhao J.X., Allen C., Eisenberg A. // Macromolecules. 1997. Vol. 30. P. 7143.
197. Nagarajan R., Ganesh K.J. // Colloid. Interface Sci. 1996. Vol. 184. P. 489.
198. Singh N., Karim A., Bates F.S., Tirrell M., Furusawa K. // Macromolecules. 1994. Vol. 27. P. 2586.
199. Qiu X., Wang Z.-G. // J. Colloid Interface Sci. 1994. Vol. 167. P. 294.
200. Kang Y., Andrew Taton T. // Macromolecules. 2005. Vol. 38. P. 6115.
201. Spatz J.P., Mössmer S., Hartmann C., Möller M. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 407.
202. Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Volkov I.O., Ezernitskaya M.G., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. // J. Catalysis. 2000. Vol. 196. P. 302.
203. Ho Y.J., Park M.K., Locklin J., Advincula R., Yang J.H., Mays J. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2457.
204. Sidorov S.N., Bronstein L.M., Kabachii Y.A., Valetsky P.M., Soo P.L., Maysinger D., Eisenberg A. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 3543.
205. Filali M., Meier M.A.R., Schubert U.S., Gohy J.F. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 7995.
206. Li J., Shi L., An Y., Li Y., Chen X., Dong H. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 8480.
207. Gauthier M., Li J.M., Dockendorff J. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 2642.
208. Zhang R., Liu J., Han B., Wang B., Sun D., He J. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 3936.
209. Calderara F., Riess G. // Macromol. Chem. Phys. 1996. Vol. 197. P. 2115.
210. Moffitt M., McMahon L., Pessel V., Eisenberg A. // Chem. Mater. 1995. Vol. 7. P. 1185.
211. Wan, C.W., Moffitt M.G. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 11784.
212. Duxin N., Liu F., Vali H., Eisenberg A. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 10063.
213. Gatsouli K., Pispas S., Kamitsos E.I. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 15201.
214. Kim J.-Y., Shin D.-H., Ihn K.-J. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 97. P. 2357.
215. Biffis A., Orlandi N., Corain B. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1551.
216. Aymonier C., Bortzmeyer D., Thomann R., Mulhaupt R. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 4874.
217. Xu S., Zhang J., Paquet C., Lin Y., Kumacheva E. // Adv. Funct. Mater. 2003. Vol. 13. P. 468.
218. Li Y.Y., Cunin F., Link J.R., Gao T., Betts R.E., Reiver S.H., Chin V., Bhatia S.N., Sailor M.J. // Science. 2003. Vol. 299. P. 2045.

219. Han M., Gao X., Su J.Z., Nie S. // *Nater. Biotechnol.* 2001. Vol. 19. P. 631; Shipway A. N., Willner I. // *Chem. Commun.* 2001. P. 2035.
220. Lu Y., Spyra P., Mei Y., Ballauff M., Pich A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. Vol. 208. P. 254.
221. Murali Mohan Y., Lee K.J., Premkumar T., Geckeler K.E. // *Polymer.* 2007. Vol. 48. P. 158.
222. Wang C., Flynn N.T., Langer R. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004. R2.2.1. P. 820.
223. Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., Bajpai S.K. // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2007. Vol. 315. P. 389.
224. Shipway A. N., Willner I. // *Chem. Commun.* 2001. № 20. P. 2035.
225. Pardo-Yissar V., Gabai R., Shipway A. N., Bourenko T., Willner I. // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 1320.
226. Saravanan P., Padmanabha Raju M., Alam S. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 103. P. 278.
227. Murali Mohan Y., Premkumar T., Lee K.J., Geckeler K.E. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2006. Vol. 27. P. 1346.
228. Ahmed E.M., Aggor F.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 117. P. 2168.
229. Wang C., Flynn N.T., Langer R. // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 1074.
230. Suzuki D., Kawaguchi H. // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 12016.
231. Mei Y., Lu Y., Polzer F., Ballauff M., Drechsler M. // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1062.
232. Anastasiadis S.H., Vamvakaki M. // *Inter. J. Nanotechnol.* 2009. Vol. 6. P. 46.
233. Boyer C., Stenzel M.H., Davis T.P. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2011. Vol. 49. P. 551.
234. Dong Y., Ma Y., Zhai T., Shen F., Zeng Y., Fu H., Yao J. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2007. Vol. 28. P. 2339.
235. Zhang J.G., Coombs N., Kumacheva E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 14512.
236. Zhang J., Xu S., Kumacheva E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 7908.
237. Palioura D., Armes S.P., Anastasiadis S.H., Vamvakaki M. // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 5761.
238. Zhang J.-T., Wei G., Keller T.F., Gallagher H., Stötzl C., Müller F.A., Gottschaldt M., Schubert U.S., Jandt K.D. // *Macromol. Mater. Eng.* 2010. Vol. 295. P. 1049.
239. Chen C.-W., Arai K., Yamamoto K., Serizawa T., Akashi M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. Vol. 201, N 18. P. 2811.
240. Hirai H., Toshima N. // *Tailored Metal Catalyst.* Ed. Y. Iwasawa. Dordrecht: Deidel Publ. Comp. 1986. P. 87.
241. Wang M.L., Wang C.H., Wang W. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 104. P. 162.
242. Malini K.A., Anantharaman M.R., Sindhu S., Chinnasamy C.N., Ponpandian N., Narayanasamy A., Balachandran B., Shivasankarapillai V.N. // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 821.
243. Domènech B., Muñoz M., Muraviev D.N., Macanás J. // *Catalysis Today.* 2012. Vol. 193. P. 158.
244. Polymer brushes: Synthesis, characterization, applications / Eds. R. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Ruhe. Wiley: Weinheim, 2004.
245. Бурмеев Т.М. // *Сорос. образоват. журн.* 1999. № 5. С. 42.
246. Boyes S.G., Brittain W.J., Weng X., Cheng S.Z.D. // *Macromolecules.* 2002. Vol. 35. P. 4960.
247. Granville A.M., Boyes S.G., Akgun B., Foster M.D., Brittain W.J. // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37. P. 2790.
248. Zhao B., Brittain W.J., Zhou W., Cheng S.Z.D. J. // *Amer. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 2407.

249. *Iwata R., Li H., Zhang H., Xu Y., Zhang K., Ai P., Jin X., Wang J. // Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 90. P. 90.
250. *Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T. // Macromolecules.* 2005. Vol. 38. P. 2137.
251. *Djalali R., Li S.Y., Schmidt M. // Macromolecules.* 2002. Vol. 35. P. 4282.
252. *Yu M., Lu Y., Schrinner M., Polzer F., Ballauff M. // Macromol. Symp.* 2007. Vol. 254. P. 42.
253. *Zhang M., Drechsler M., Müller A.H.E. // Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 537.
254. *Schrinner M., Proch S., Mei Y., Kempe R., Miyajima N., Ballauff M. // Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 1928.3
255. *Shchukin D.G., Sukhorukov G.B. // Adv. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 671.
256. *Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. // Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 3370.
257. *Fang M., Grant P.S., McShane M.J., Sukhorukov G.B., Golub V.O., Lvov Y.M. // Langmuir.* 2002. Vol. 18. 6338.
258. *Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. // Langmuir.* 2001. Vol. 17., P. 6610.
259. *Moya S., Azzaroni O., Farhan T., Osborne V.L., Huck W.T.S. // Angew. Chem. Inter. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 4578.
260. *Ayres N., Boyes S.G., Brittain W.J. // Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 182.
261. *Chen J., Spear S.K., Huddleston J.G., Rogers R. D. // Green Chem.* 2005. Vol. 7. P. 64.
262. *Karakoti A.S., Das S., Thevuthasan S., Seal S. // Angew. Chem. Inter. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 1980.
263. *Howard M.D., Jay M., Dziublal T.D., Lu X.L. // J. Biomed. Nanotechnol.* 2008. Vol. 4. P. 133.
264. *Joralemon M.J., McRae S., Emrick T. // Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 1377.
265. *Sudeep P.K., Page Z., Emrick T. // Chem. Commun.* 2008. Vol. 46. P. 6126.
266. *Uekawa N., Endo M., Kakegawa K., Sasaki Y. // Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 5485.
267. *Kuchibhatla S., Karakoti A.S., Seal S. // Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. P. 075303
268. *Popa M., Pradell T., Crespo D., Calderon-Moreno J.M. // Colloids Surf. A.* 2007. Vol. 303. P. 184.
269. *Zhang M., Wang Z.H., Xi G.C., Ma D.K., Zhang R., Qian Y.T. // J. Cryst. Growth.* 2004. Vol. 268. P. 215.
270. *Tromsdorf U.I., Bigall N.C., Kaul M.G., Bruns O.T., Nikolic M.S., Mollwitz B., Sperling R.A., Reimer R., Hohenberg H., Parak W.J., Forster S., Beisiegel U., Adam G., Weller H. // Nano Let.* 2007. Vol. 7. P. 2422.
271. *Gu L., Shen Z., Feng C., Li Y.G., Lu G.L., Huang X.Y., Wang G.W., Huang J.L. // J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 4332.
272. *Ji M.L., Yang W.L., Ren Q.G., Lu D.R. // Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 075101.
273. *Naka K., Nakahashi A., Bravo M., Chujo Y. // Appl. Organometal. Chem.* 2010. Vol. 24. P. 573.
274. *Park J.-J., Bulliard X., Lee J.M., Hur J., Im K., Kim J.-M., Prabhakaran P., Cho N., Lee K.-S., Min S.-Y., Lee T.-W., Yong S., Yang D.-Y. // Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20. P. 2296.
275. *Dokoutchaev A., James J.T., Koene S.C., Pathak S., Prakash G.K.S., Thompson M.E. // Chem. Mater.* 1999. Vol. 11. P. 2389.
276. *Chen C.W., Serizawa T., Akashi M. // Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 2232.
277. *Wen F., Zhang W., Wei G., Wang Y., Zhang J., Zhang M., Shi L. // Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 2144.
278. *Mei Y., Sharma G., Lu Y., Ballauf M., Drechsler M., Irrgang T., Kempe R. // Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 12229.
279. *Lu Y., Mei Y., Drechsle, M., Ballauf M. // Angew. Chem. Inter. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 813.

280. *Li S., Wang J., Kou Y., Zhang S. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. P. 1812.*
281. *Yang J., Qiu L., Liu B., Peng Y., Yan F., Shang S. // J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. 2011. Vol. 49. P. 4531.*
282. *Gu Y.S., Hou X.M., Hua H.Y., Yu B., Wang L.X., Zhou F. // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol. 116. P. 284.*
283. *Zheng S.F., Hu J.S., Zhong L.S., Wan L.J., Song W.G. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 11174.*
284. *Murphy C.J. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 2173.*
285. *Лоскутов А.И., Урюпина О.Я., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Нанотехника. 2010. № 1. С. 39.*
286. *Урюпина О.Я., Высоцкий В.В., Лоскутов А.И., Матвеев В.В., Черкасова А.В., Ролдугин В.И. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. С. 1268.*
287. *Лоскутов А.И., Урюпина О.Я., Высоцкий В.В., Гусельникова А.В., Ролдугин В.И. // Нанотехника. 2011. № 1. С. 62.*
288. *Bhattacharjee R.R., Rashid M.H., Mandal T.K. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 3610.*
289. *Lee C.-L., Wan C.-C., Wang Y.-Y. // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol. 11, N 5. P. 344.*
290. *Maity D., Bain M. K., Bhowmick B., Sarkar J., Saha S., Acharya K., Chakraborty M., Chattopadhyay D. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 122. P. 2189.*
291. *Shervani Z., Ikushima Y., Sato M., Kawanami H., Hakuta Y., Yokoyama T., Nagase T., Kuneida H., Aramaki K. // Colloid. Polym. Sci. 2008. Vol. 286. P. 403.*
292. *Kohut A., Voronov A., Samaryk V., Peukert W. // Macromol. Rapid. Commun. 2007. Vol. 28. P. 1410.*
293. *Voronov A., Kohut A., Peukert W. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 360.*
294. *Sakai T., Alexandridis P. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2577.*
295. *Sakai T., Alexandridis P. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 8019.*
296. *Kim J.-Y., Shin D.-H., Ihn K.-J. // Macromol. Chem. Phys. 2005. Vol. 206. P. 794.*
297. *Bamford C.H. // Encyclopedia of polymer science and engineering. N.Y.: Wiley-Interscience, 1988. Vol. 13. P. 763.*
298. *Odian G.G. Principles of polymerization. 3rd ed. N.Y., Wiley, 1991.*
299. *Шульга Ю.М., Рощупкина О.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1565.*
300. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 270.*
301. *Berlin A.A., Kislenko V.N. // Prog. Polym. Sci. 1992. Vol. 17. P. 765.*
302. *Kurlyankina V.I., Shadrin V.N., Kazbekov E.N., Molotkov V.A., Bukina M.K. // Zh. Obsch. Khim. 1974. Vol. 44. P. 1593.*
303. *Song Y., Li Z., Wang L., Yao Y., Chen C., Cui K. // Microsc. Res. Tech. 2008. Vol. 71. P. 409.*
304. *Tarnavchyk I., Voronov A., Kohut A., Nosova N., Varvarenko S., Samaryk V., Voronov S. // Macromol. Rapid. Commun. 2009. Vol. 30. P. 1564.*
305. *Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S. // Carbohydrate Polym. 2015. Vol. 117. P. 70.*
306. *Newman J.D.S., Blanchard G.J. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 5882.*
307. *Subramaniam C., Tom R.T., Pradeep T. // J. Nanopart. Res. 2005. Vol. 7. P. 209.*
308. *Aslam M., Fu L., Su M., Vijayamohanan K., Dravid V.P. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1795.*
309. *Selvakannan P.R., Swami A., Srisathiyanarayanan D., Shirdue P.S., Pasricha R., Mandale A.B., Sastry M. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 7825.*
310. *Keilitz J., Radowski M.R., Marty J.-D., Haag R., Gauffre F., Mingotaud C. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 2423.*
311. *Chen M., Feng Y.-G., Wang X., Li T.-C., Zhang J.-Y., Qian D.-J. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 5296.*

312. *Esumi K.* Top. // Curr. Chem. 2003. Vol. 227. P. 31.
313. *Gitsov I., Lin C.* // Curr. Org. Chem. 2005. Vol. 9. P. 1025.
314. *Keki S., Török J., Dea'k G., Daro'czi L., Zsuga M.* // J. Colloid. Interface Sci. 2000. Vol. 229. P. 550.
315. *Niu Y., Sun L., Crooks R.M.* // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 5725.
316. *Jasmine M.J., Kavitha M., Prasad E.* // J. Luminescence. 2009. Vol. 129. P. 506.
317. *Luo X., Imae T.* // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 567.
318. *Gröhn F.* // Macromol. Chem. Phys. 2008. Vol. 209. P. 2295.
319. *Willerich I., Gröhn F.* // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 9112.
320. *Manniledam Kavitha, Manas R. Parida, Edamana Prasad, Vijayan C., Deshmukh P.C.* // Macromol. Chem. Phys. 2009. Vol. 210. 1310.
321. *Lin J.-M., Lin T.-L., Jeng U.-S., Zhong Y.-J., Yeh C.-T., Chena T.-Y.* // Appl. Cryst. 2007. Vol. 40. P. s540.
322. *Debnath D., Kim C., Kim S.H., Geckeler K.E.* // Macromol. Rapid Commun. 2010. Vol. 31. P. 549.
323. *Hoppe M.L.C.E., Pardiñas-Blanco I., L'opez-Quintela M.A.* // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 7027.
324. *Huang H.H., Ni X.P., Loy G.L., Chew C.H., Tan K.L., Loh F.C., Deng J.F., Xu G.Q.* // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 909.
325. *Gao Y., Jiang P., Song L., Wang J.X., Liu L.F., Liu D.F., Xiang Y.J., Zhang Z.X., Zhao X.W., Dou X.Y., Luo S.D., Zhou W.Y., Xie S.S.* // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 298. P. 376.
326. *Bicak N., Sungur Ş., Tan N., Bensebaa F., Deslandes Y.* // J. Polym. Sci.: Pt A. Polym. Chem. 2002. Vol. 40. P. 748.
327. *Shi Z., Tang J., Chen L., Yan C., Tanvir S., Anderson W. A., Berry R. M., Tam K. C.* // J. Mater. Chem. B. 2015. Vol. 3. P. 603.
328. *Tertykh V.A., Katok K.V., Yanishpolskii V.V.* // Rus. J. Phys. Chem. 2008. Vol. 82. P. 1438.
329. *Ivashchenko N., Tertykh V., Yanishpolskii V., Khainakov S., Dikhtiarenko A.* // Mat.-wiss. u.Werkstofftech. 2011. Vol. 42, N 1. P. 64.
330. *Neoh K.G., Yong T.T., Looi N.T., Kang E.T.* // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2906.
331. *Kang E.T., Ting Y.P., Tan K.L.* // J. Appl Polym. Sci. 1994. Vol. 53. P. 1539.
332. *Huang L.-M., Wen T.-C., Gopalan A.* // Thin Solid Films. 2005. Vol. 473. P. 300.
333. *Huang L.-M., Wen T.-C., Gopalan A.* // Mater. Let. 2003. Vol. 57. P. 1765.
334. *Huang L.-M., Tsai C.-C., Wen T.-C., Gopalan A.* // J. Polym. Sci. Pt. A.: Polym. Chem. 2006. Vol. 44. P. 3843.
335. *Sra A.K., Schaak R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 6667.
336. *Leonard B.M., Bhuvanesh N.S.P., Schaak R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 7326.
337. *Vasquez Y., Sra A.K., Schaak R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 12504.
338. *Vasquez Y., Luo Z., Schaak R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 11866.
339. *Chou N.H., Schaak R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 7339.
340. *Bondi J.F., Misra R., Ke X., Sines I.T., Schiffer P., Schaak R.E.* // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3988.
341. *Lim B., Wang J., Camargo P.H.C., Cobley C.M., Kim M.J., Xia Y.* // Angew. Chem. Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 6304.
342. *Elkins K.E., Vedantam T.S., Liu J.P., Zeng H., Sun S., Ding Y., Wang Z.L.* // Nano Let. 2003. Vol. 3. P. 1647.
343. *Sun S., Anders S., Thomson T., Baglin J.E.E., Toney M.F., Hamann H.F., Murray C.B., Terris B.D.* // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 5419.
344. *Huang X., Zhang H., Guo C., Zhou Z., Zheng N.* // Angew. Chem. Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 4808.

345. *Leonard B.M., Bhuvanesh N.S.P., Schaak R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 7326.*
346. *Wu J.B., Zhang J.L., Peng Z.M., Yang S.C., Wagner F.T., Yang H. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 4984.*
347. *Lim B., Wang J., Camargo P.H.C., Cobley C.M., Kim M.J., Xia Y. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 6304.*
348. *Sun Y., Mayers B.T., Xia Y. // Nano Let. 2002. Vol. 2, N 5. P. 481.*
349. *Menezes W.G., Zielasek V., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Thiel K., Wohrle D., Hartwig A., Baumer M. // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 1658.*
350. *Wang C., Yin H., Chan R., Peng S., Dai S., Sun S. // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. P. 433.*
351. *Толстой В.П., Гулина Л.Б. // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика, химия. 2002. Т. 3. С. 117.*
352. *Whitney T.M., Jiang J.S., Searson P.C., Chien C.L. // Science. 1993. Vol. 261. P. 1316.*
353. *Dominguez-Dominguez S., Arias-Pardilla J., Berenguer-Murcia A., Morallon E., Cazorla-Amoros D. // J. Appl. Electrochem. 2008. Vol. 38. P. 259.*
354. *Kim S., Jung Y., Lee Y.S., Park S.J. // Diffus. Defect Data. Pt. B. 2007. Vol. 124–126. P. 1821.*
355. *Martin C.R. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 1739.*
356. *Yu J.-S., Kim J.Y., Lee S., Mbindyo J.K.N., Martin B.R., Mallouk T.E. // Chem. Commun. 2000. Vol. 24. P. 2445.*
357. *Preston C.K., Moskovits M. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 8495.*
358. *Wirtz M., Martin C.R. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 455.*
359. *Payne E.K., Shuford K.L., Park S., Schatz G.C., Mirkin C.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 2150.*
360. *Wang J. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 4017.*
361. *Wang J.-G., Tian M.-L., Mallouk T.E., Chan M.H.W. // Nano Let. 2004. Vol. 4. P. 1313.*
362. *Payne E.K., Shuford K.L., Park S., Schatz G.C., Mirkin C.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 2150.*
363. *Lee S.J., Baik J.M., Moskovits M. // Nano Let. 2008. Vol. 8. P. 3244.*
364. *Mock J.J., Oldenburg S.J., Smith D.R., Schultz D.A., Schultz S. // Nano Let. 2002. Vol. 2. P. 465.*
365. *Sajanlal P.R., Pradeep T. // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 980.*
366. *Delplancke L., Dille J., Reisse J., Long G.J., Mohan A., Grandjean F. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 946.*
367. *Rodrigues-Sanchez L., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 9683.*
368. *Reetz M.T., Helbig W. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 7401.*
369. *Becker J., Schäfer R., Festag R., Ruland W., Wendorff J.H., Pebler J., Quaiser S.A., Helbig W., Reetz M.T. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 2520.*
370. *Instrumental methods in electrochemistry. Chichester: Ellis Horwood, 1990.*
371. *Исаев А.Б., Закаргаева Н.А., Алиев З.М. // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 7–8. С. 88.*
372. *Sabir T.S., Yan D., Milligan J.R., Aruni A.W., Nick K.E., Ramon R.H., Hughes J.A., Chen Q., Kurti R. S., Perry C.C. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 4431.*
373. *Saunders A.E., Sigman M.B., Korgel B.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 108. P. 193.*
374. *Robb D.T., Privman V. // Langmuir. 2007. Vol. 24. P. 26.*
375. *Zheng H., Smith R.K., Jun Y.-W., Kisielowski C., Dahmen U., Alivisatos A.P. // Science. 2009. Vol. 324. P. 1309.*

376. *Shields S.P., Richards V.N., Buhro W.E.* // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3212.
377. *Drews T.O., Katsoulakis M.A., Tsapatsis M.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 23879.
378. *Richards V.N., Rath N.P., Buhro W.E.* // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3556.
379. *Millstone J., Métraux G., Mirkin C.* // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. P. 1209.
380. *Song H., Kim F., Connor S., Somorjai G.A., Yang P.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 188.
381. *Xiong Y., Chen J., Wiley B., Xia Y., Aloni S., Yin Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 7332.
382. *Seo D., Park J.C., Song H.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 14863.
383. *Zhang Y., Grass M.E., Habas S.E., Tao F., Zhang T., Yang P., Somorjai G.A.* // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 12243.
384. *Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В.* // Рос. нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 9–10. С. 19.

Глава 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

Введение

Методы получения наноструктурированных материалов можно разделить на две группы – физические и химические, однако деление это условно, поскольку, например, практически все физические методы включают в себя значительный химический компонент и провести четкую границу между различными способами затруднительно. Специфика физических методов, преимущественно газофазных, заключается в формировании кристаллических наночастиц с огромной поверхностью, что способствует образованию агрегатов, которые трудно разделить на первичные частицы. К тому же зачастую невозможно получить сложные фазы из-за их сегрегации в условиях высоких температур, характерных для газофазных процессов. Особое место занимают методы, при использовании которых наночастицы образуются в результате различных “физических” воздействий, например в условиях ультразвукового или микроволнового излучения. Такое воздействие инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь химических реакций, что приводит к формированию наноструктурированного материала с определенным составом, строением и свойствами. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – физико-химических методов.

Большинство физико-химических методов получения наночастиц основаны на гомогенной нуклеации в газовой фазе или на гетерогенной нуклеации при контакте с поверхностью и последующей конденсации и коагуляции. Необходимым условием конденсации из паровой фазы является пересыщение, которое может достигаться физическими или химическими методами. В зависимости от характера процессов нагрева (резистивным, лазерным, плазменным, электрической дугой, индукционным, ионным) и охлаждения различают различные способы получения наноматериалов: пламенный пиролиз (см. главу 5 настоящей монографии), синтез в проточных реакторах, лазер-индуцированное испарение и пиролиз, термические и микроволновые плазменные методы, лазерная абляция. В эту группу также включают сольвотермальные синтезы, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста наночастиц или пленок из газовой фазы, например химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и др. Многие из этих методов достаточно хорошо освещены в литературе, имеются обширные обзоры и монографии [1–5]. Ниже рассмотрены лишь наиболее характерные методы, представляющие первостепенный интерес для получения гибридных металлополимерных нанокпозиционных материалов.

2.1. Синтез нанокомпозитов под действием микроволнового излучения

Перспективы использования микроволновой энергии в создании нанокомпозиционных материалов обусловлены возможностью объемного нагрева материалов. Как показано в главе 1 настоящей монографии, методы химического восстановления зачастую включают сложные и продолжительные по времени реакции молекулярных прекурсоров в присутствии растворителей, лигандов и/или сурфактантов при повышенных температурах. Микроволновой нагрев имеет ряд преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных сред. К их числу относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему и, как следствие, снижение термического напряжения и высокая однородность микроструктуры получаемых композитов и др. Благодаря этим свойствам микроволновое излучение широко используется в синтезе нанокристаллических материалов. Общие сведения о микроволновом нагреве диэлектрических материалов, критерии оценки эффективности его использования в различных процессах органического синтеза, полимерной химии, материаловедения, нано- и биотехнологии и т.д. освещены в обзорах [6–9].

2.1.1. Основные принципы

Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение диапазоном 300 МГц–30 ГГц. Большинство экспериментальных работ выполняется на частоте электромагнитного излучения 2.45 ГГц (рис. 2.1). Если вещество находится в области микроволновых частот, то его диполи ориентируются по направлению приложенного электрического поля. При осцилляции поля биполярные молекулы пытаются переориентироваться в соответствии с переменным электрическим полем, что сопровождается убылью энергии вследствие молекулярного трения и диэлектрических потерь.

Рассеяние мощности микроволнового излучения на единицу объема в материале выражается уравнением

$$P = c |E|^2 f \epsilon'' = c |E|^2 f \epsilon' \operatorname{tg} \delta,$$

где c – константа; E – напряженность электрического поля; f – частота излучения; ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости вещества, а ϵ'' – ее мнимая часть; $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Существует оптимальный диапазон значений фактора диэлектрических потерь, определяющего поглощающую способность вещества. Среда с высокими значениями $\operatorname{tg} \delta$ характеризуется в целом сильной поглощающей способностью и соответственно высокой эффективностью нагрева (табл. 2.1).

Для синтеза нанокристаллических материалов используется широкий ряд растворителей с сильными (например, ионные жидкости, этиленгликоль) или средними (вода, N-метилпирролидон) поглощающими способностями, а также среды, практически прозрачные для микроволнового излучения (неполярные алканы или алкены). То есть растворители должны обладать либо высоким значением фактора диэлектрических потерь (содержать подвижные диполи с достаточно большим дипольным моментом), либо высокой

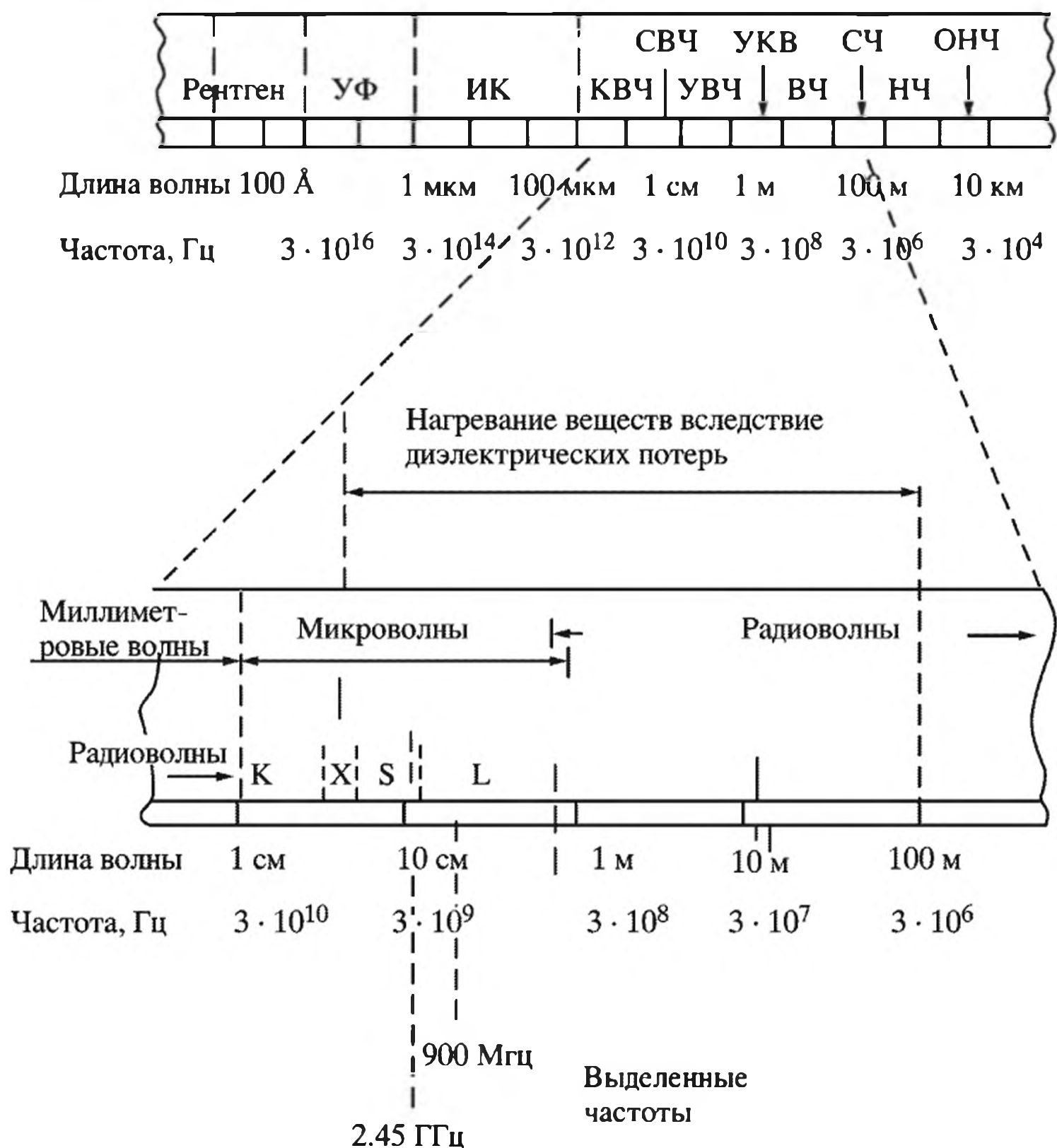


Рис. 2.1. Шкала микроволнового электромагнитного излучения

Таблица 2.1. Значения тангенса угла диэлектрических потерь различных растворителей [6]

Растворитель	$\text{tg} \delta$	Растворитель	$\text{tg} \delta$
Этиленгликоль	1.350	ДМФ	0.161
Этанол	0.941	1,2-Дихлорэтан	0.127
ДМСО	0.825	Вода	0.123
2-Пропанол	0.799	Хлорбензол	0.101
Муравьиная кислота	0.722	Ацетонитрил	0.062
Метанол	0.659	Ацетон	0.054
1,2-Дихлорбензол	0.280	Тетрагидрофуран	0.047
N-метил-2-пирролидон	0.275	Дихлорметан	0.042
1-Бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат	0.185	Толуол	0.040
Уксусная кислота	0.174	Гексан	0.02

Таблица 2.2. Физико-химические параметры типичных растворителей, используемых для микроволнового нагрева [7]

Растворитель	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	ε'	ε''	$\text{tg}\delta$
Вода	100	78.3	12.3	0.157
Метанол	65	32.7	20.9	0.639
Этанол	78	24.3	6.08	0.200
N,N-диметилформамид	153	36.7	–	–
Этиленгликоль	198	41.0	41.0	1.00
N-метил-2-пирролидон	202	32.0	8.855	0.277

ионной, электронной или дырочной проводимостью. Вода, спирты, ДМФА, этиленгликоль обнаруживают высокие диэлектрические потери и являются идеальными растворителями для микроволнового нагрева (табл. 2.2).

Интенсификация процессов в микроволновом поле может быть обусловлена и нетермическими эффектами микроволнового излучения. Основные подходы обоснования механизма нетермического влияния рассматривают ускорение диффузионных процессов [10, 11], некоторые связывают такие явления с поверхностной поляризацией [12].

2.1.2. Микроволновой нагрев в синтезе коллоидных нанокристаллов

Большинство экспериментов с микроволновым излучением ограничиваются простыми (“в одном горшке”, “one-pot”) схемами синтеза с одноступенчатым нагревом, когда все реагирующие вещества присутствуют в исходной реакционной смеси и нагреваются до определенной температуры. В этом случае становится невозможным, например, использовать такие известные приемы, как “горячая инжекция”, для разделения стадий нуклеации и роста, или проводить последовательное добавление селективных реагентов с целью контроля распределения частиц по размеру или контроля их формы.

При использовании микроволнового излучения реализуется так называемый “heating-up” метод, когда реагенты, смешанные при обычной температуре, нагреваются быстро до необходимой высокой температуры. Такая схема особенно эффективна в коллоидных системах, в которых достижение точки пересыщения является лимитирующей стадией [13]. Мономерные прекурсоры могут формироваться в виде интермедиатов в ходе медленной реакции или при разложении достаточно стабильных мономер-сурфактантных комплексов. Так, комплексообразование ПВПр с ионами Ag^+ до начала микроволнового нагрева способствует тому, что восстановление происходит преимущественно на полимерных цепях, которые дополнительно ингибируют агрегацию кластеров на ранних стадиях реакции, что способствует формированию узкодисперсных наночастиц [14].

Специфическое действие микроволнового излучения может проявляться в увеличении редуцирующей способности восстанавливающего агента, как это наблюдали в системах ПЭГ [15] – или глутатион [16] – AgNO_3 . Интересно

отметить, что в сопоставимых условиях при обычном конвекционном нагреве в течение 24 ч никакие продукты реакции не обнаруживались. Аналогичный эффект влияния микроволнового излучения выявлен в системах карбоксиметилцеллюлоза– Na_2PtCl_6 , $-\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $-\text{PdCl}_2$, в которых восстановление благородных металлов происходит лишь в условиях микроволнового нагрева при 100 °C [17], причем не требуется использование каких-либо восстановителей и стабилизаторов. Хотя в системе нитрат серебра – биополимер агар микроволновой нагрев в отсутствие восстановителя гексаметиленetetрамина $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$ не приводил к образованию наночастиц Ag [18].

Формирование различных полигональных нанопластин (треугольных, квадратных, пента- и гексагональных) наблюдали в условиях микроволнового нагрева (198 °C) при восстановлении HAuCl_4 в среде этиленгликоля и в присутствии ПВПр [19]. В то же время нагрев в масляной бане до аналогичной температуры приводит к образованию преимущественно сферических частиц диаметром 100–190 нм и небольшой доли стержнеобразных наночастиц. Такое различие в характере формирующихся наноструктур связано, по-видимому, со взрывной нуклеацией из-за быстрого и гомогенного диэлектрического нагрева, которая не происходит при обычном нагреве. Так, микроволновой нагрев позволяет проводить гидротермальный синтез ферритных [20] или перовскитных [21–23] наночастиц при более низких температурах и на более коротких временах, что проявляется в существенном снижении размеров формирующихся наночастиц, а также в увеличении скорости кристаллизации на один-два порядка по сравнению с условиями обычного гидротермального синтеза (табл. 2.3). В случае перовскитных диэлектрических керамических материалов этому способствуют высокие степени поглощения ими электромагнитного излучения благодаря большим значениям диэлектрических констант [24].

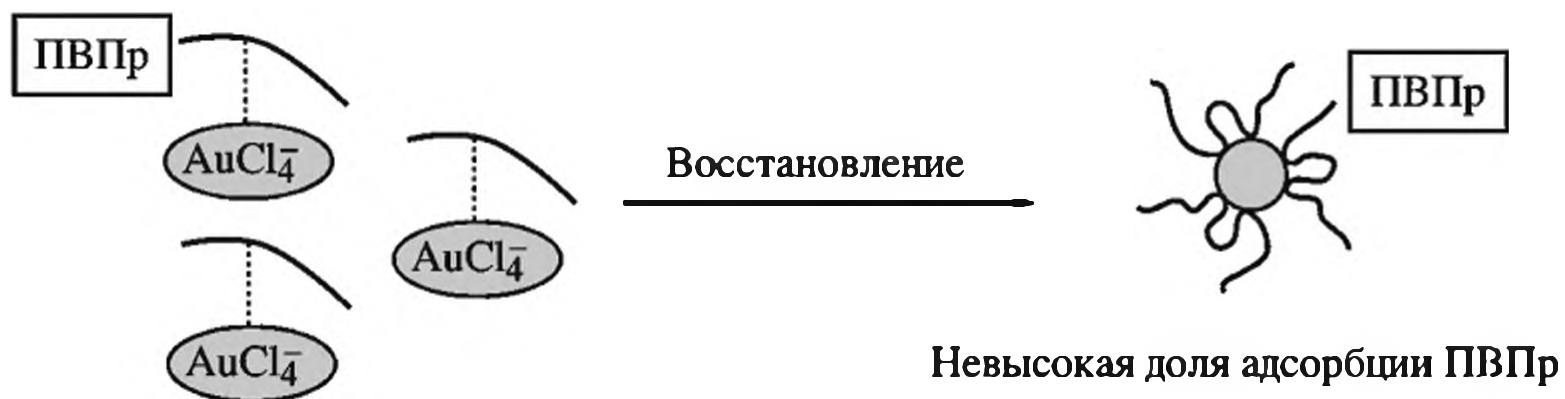
Преимущества полиольно-микроволнового синтеза наночастиц Ni по сравнению с традиционным полиольным способом способствуют повышению эффективности процесса и тем самым облегчают их масштабирование [25]. Этот синтез является весьма эффективным для получения двух- и трехкомпонентных наноразмерных халькогенидов (селенидов и теллуридов) и может служить общим способом их получения [26–29]. Как отмечалось в разделе 1.2, полиолы (такие как этиленгликоль и другие гликоли) в процессах синтеза наночастиц металлов выполняют, с одной стороны, роль восстановителя и растворителя, а с другой – крайне чувствительны к микроволновому излучению благодаря высокому дипольному моменту и высоким значениям диэлектрических потерь. Кроме того, восстановительные свойства этиленгликоля наиболее эффективны при высоких температурах, а, как известно, высококипящие растворители в меньшей степени подвержены карбонизации вследствие возникновения дугового разряда. Отметим, кстати, что последнее явление может служить более простым и достаточно продуктивным способом получения металл/углеродных нанокомпозитов со структурой ядро–оболочка в органических растворителях. В условиях микроволнового дугового разряда, как правило, формируются высокоорганизованные углеродные структуры, такие, например, как графеновые слои в ядро–оболочка Fe/C нанокомпозите, получаемом из толуольного раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - $\text{C}_{60/70}$ [30].

Таблица 2.3. Влияние условий реакции на размеры наночастиц ферритов [20]

Образец	Условия реакции	Размер кристаллитов по данным РФА, нм	Размер наночастиц по данным ПЭМ, нм	Морфология
NiFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , MnFe ₂ O ₄	Гидротермальный нагрев, 250 °С, 1 ч; соотношение олеиновая кислота/нитрат железа – 3:1, 6:1	7±1	9±1	Сферическая
	Гидротермальный нагрев, 250 °С, 2 ч; соотношение олеиновая кислота/нитрат железа – 3:1, 6:1	7±1	9±1	Сферическая
	Микроволновой нагрев, 160 °С, 1 ч	3.5±1	5±2	Сферическая
	Микроволновой нагрев, 160 °С, 2 ч	6.5±1	9±1	Сферическая
γ-Fe ₂ O ₃	Гидротермальный нагрев, 120 °С, 1 ч; соотношение олеиновая кислота/нитрат железа – 3:1	9±1	10±1	Сферическая и кубическая
	Микроволновой нагрев, 120 °С, 1 ч, соотношение олеиновая кислота/нитрат железа – 3:1	4±1	5±1	Сферическая

Увеличение энергии микроволнового излучения эффективно снижает время реакции и размеры формирующихся частиц. Это, вероятно, обусловлено тем, что при более высоких энергиях при одной и той же концентрации прекурсора образуется больше зародышей, что приводит к уменьшению диаметра частиц [31]. Одновременно снижается роль побочных процессов, увеличиваются выходы реакций и улучшается их воспроизводимость [32]. Наблюдаемое повышение скорости реакции является чисто термическим/кинетическим эффектом, т.е. следствием высоких температур реакции – явлениями перегретого растворителя, нагретого выше температуры его кипения. Особенно эффективно такие процессы протекают в средах, хорошо поглощающих микроволновое излучение, например в ионных жидкостях. Интересно, что именно при воздействии микроволнового нагрева происходило разложение 1-бутил-3-метилимидазолтетрафторбората, использованного в качестве ионного растворителя при синтезе наночастиц Cu или Ni, с формированием углерода, который, в свою очередь, выступал в качестве восстановителя и защитной оболочки для формирующихся частиц металлов [33]. При этом в зависимости от времени излучения (5 мин или 10 мин микроволнового воздействия в растворе ионной жидкости) продуктами восстановления в случае нитрата меди были Cu₂O или Cu соответственно. Преимущества микроволнового нагрева, обеспечивающие равномерный нагрев и одинаковые скорости достижения необходимой температуры, весьма привлекательны для осуществления различных процессов восстановления в гетерометаллических системах, например при получении структур ядро–оболочка или наночастиц сплавов металлов [34].

$M_w = 1 \cdot 10^4$; микроволновой нагрев



$M_w = 1 \cdot 10^4, T = 360 \text{ K}$

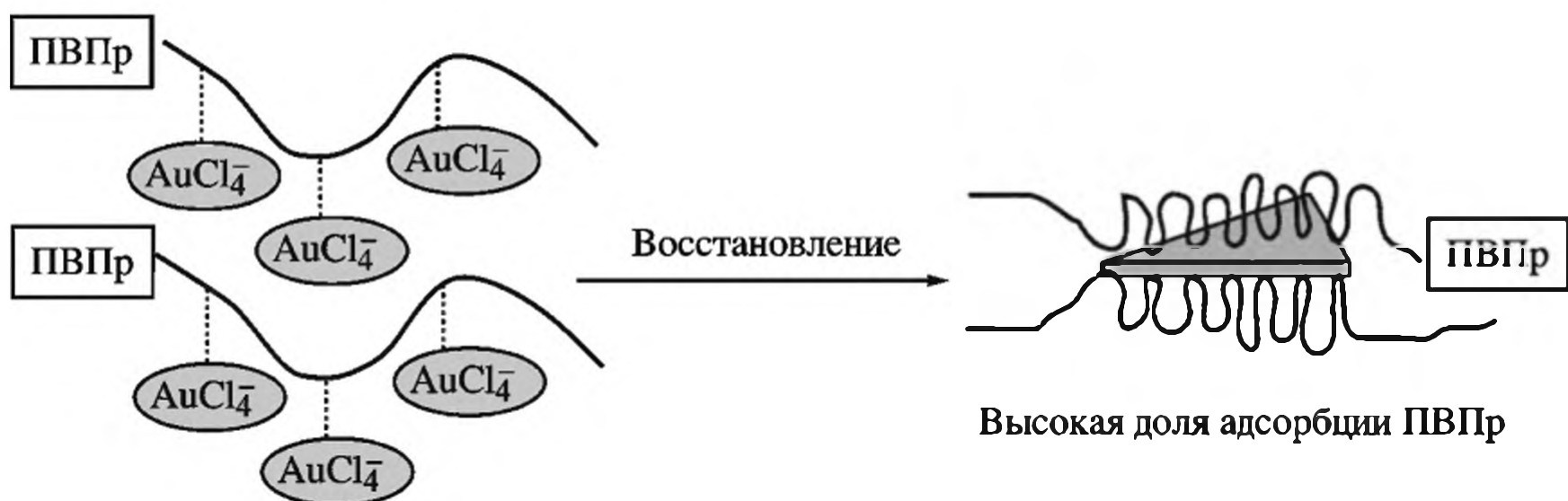


Схема 2.1. Формирование наноструктур Au при микроволновом нагреве в присутствии ПВПр различной молекулярной массы

Полагают, что неизотермические эффекты, обусловленные адсорбцией длинноцепочечных молекул полимерного сурфактанта, могут способствовать формированию крупных анизотропных структур (схема 2.1) [7]. Более того, в условиях микроволнового излучения возможны также процессы трансформации формы наночастиц. Например, когерентный нагрев поверхности частиц серебра, стабилизированных ПВПр, приводит к превращению сферических нанокристаллитов Ag в крупные призматические частицы, вероятно, по механизму остwaldовского созревания [35].

2.2. Фотохимическое восстановление

Получение наночастиц металлов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов и возбужденных частиц. Характерные длины волн и интервалы энергий используемых электромагнитных излучений представлены в табл. 2.4.

По типу воздействия на химическую систему вводимой энергии методы получения наночастиц можно разделить на фотохимические (фотолиз, $< 60 \text{ эВ}$), радиолитические (радиолиз, $60\text{--}10^4 \text{ эВ}$), облучения потоком быстрых электронов ($>10^4 \text{ эВ}$). Ионизирующее излучение генерируется источником рентгеновских и гамма-лучей, ультрафиолетовое и видимое излучение – обычно ртутной или ксеноновой лампой. К особенностям химических

процессов, стимулированных высокоэнергетическим излучением, нужно отнести следующие: высокая объемная и поверхностная плотности энергий; неравновесность, проявляющаяся в немаксвелловских, неБольцмановских функциях распределения частиц по энергиям поступательного движения и заселенности квантовых энергий; сближение и перекрывание характерных времен τ физических, физико-химических и химических процессов; ведущая роль в химических превращениях высокореакционноспособных частиц; многоканальность и нестационарность процессов в реагирующей системе (табл. 2.5).

Таблица 2.4. Шкала электромагнитных волн

Излучение	λ , нм	E , эВ
Быстрые электроны	–	$>10^4$
Гамма- и рентгеновское:		
жесткое	0.2–100	$6.2 \cdot 10^3 - 12.4$
мягкое	> 100	< 12.4
Ультрафиолетовое:	10–400	124–3.1
дальнее (вакуумное)	10–200	124–62
ближнее	200–400	62–3.1
Видимый свет	400–700	3.1–1.67

Таблица 2.5. Некоторые физико-кинетические характеристики воздействия облучения

Характеристика	Методы		
	Фотолиз	Радиолиз	Быстрые электроны
Активные реакционноспособные частицы	Электронно-колебательно-возбужденные молекулы, ионы и электроны	Электроны, ионы, электронно-возбужденные частицы	Электроны, ионы, электронно-возбужденные частицы
Начальные процессы	$h\nu + M \rightarrow M^* \rightarrow \text{Продукты}$	$e^-, h\nu + M \rightarrow M^+, e^-, (M^+)^* \rightarrow \text{Продукты}$	$e^- + M \rightarrow M^+, M^*, (M^+)^{2+} \rightarrow \text{Продукты}$
Иерархия характерных времен процессов	$\tau_k < \tau_x \leq \tau_z$	$\tau_x \approx \tau_{\text{диф}}$	$\tau_x \approx \tau_n$
Скорость генерирования реакционноспособных частиц ($v \cdot 10^{-15}$, см ³ /с)	$10^{-2} - 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 2 \cdot 10^4$
Примечание. В нижних индексах: х – химическая реакция; к – колебательная релаксация; э – электронная релаксация; н – перенос; диф – диффузия.			

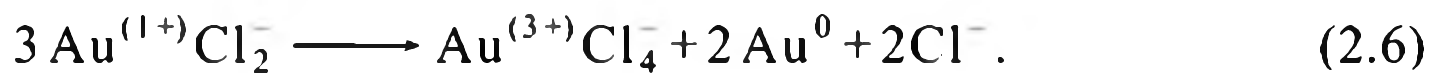
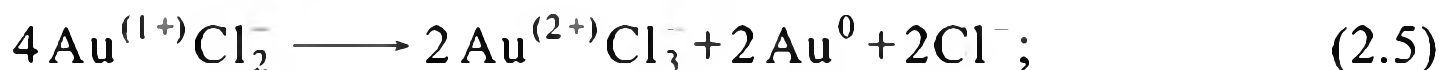
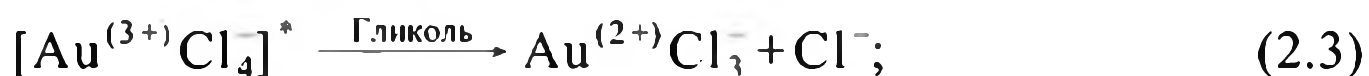
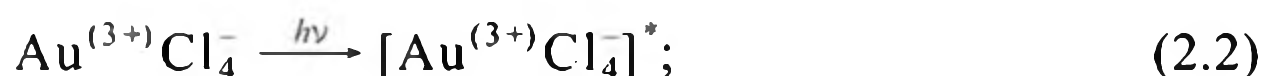
Благодаря регулированию интенсивности потока квантов электромагнитного излучения, способных быстро и эффективно вызывать реакции восстановления, можно осуществлять контроль за количеством и размером образующихся наночастиц.

2.2.1. Общие подходы к получению матрично-стабилизированных наночастиц при фотохимическом облучении

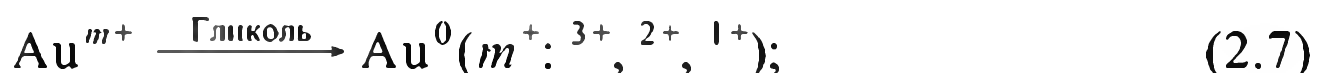
Фото- и радиационно-химическое восстановление ионов металлов по сравнению с химическим восстановлением имеет ряд преимуществ. Стимулированные излучением реакции восстановления можно осуществлять в

различных средах, в том числе и в твердых (например, полимерных матрицах, пленках), и при низких температурах с хорошей воспроизводимостью. Наряду с этим возможно получение достаточно химически чистых целевых продуктов, лишенных примесей, сопутствующих химическим методам восстановления. Продолжительность облучения может служить простым экспериментальным параметром контроля размеров формирующихся частиц [36], хотя в некоторых случаях увеличение времени экспозиции приводит в основном к повышению выхода наночастиц, а на их размер оказывает незначительное влияние [37].

В то же время достаточно широко распространены методы, комбинирующие химическое и фотохимическое восстановление, т.е. при этом в системе присутствует также восстановительный агент [38, 39]. Наглядным примером может служить фотохимическое восстановление HAuCl_4 в водной среде, содержащей этиленгликоль в различной концентрации, в присутствии ПВПр. Детальный механизм такой реакции изучен в работе [40]. Как отмечалось в разделе 1.3, этиленгликоль широко используется в полиольных процессах получения наночастиц как восстанавливающий агент и вязкий растворитель, замедляющий диффузию. Однако, как правило, эти реакции проводят при высоких (160–280 °C) температурах, чтобы достичь восстановления ионов металлов. Непрерывное УФ-облучение соли в условиях рассматриваемой реакции приводило к формированию наночастиц при комнатной температуре. Увеличение скорости исчезновения Au^{3+} (полосы поглощения при 323 нм) в ходе облучения и скорости формирования наночастиц, а также регенерация Au^{3+} и повторное его исчезновение по истечении определенного времени указывали на вовлечение в реакцию восстановления этиленгликоля. Предложенный механизм учитывал роль этиленгликоля не только в восстановлении возбужденного Au^{3+} , но также, вероятно, и в реакциях с Au^{2+} и Au^{1+} :



В общем виде:



С повышением мольной доли этиленгликоля раствор становится более вязким, а скорости диффузионно-контролируемых реакций, например диспропорционирования, замедляются. Особенности восстановления AuCl_4^- и реакции его диспропорционирования активно изучаются многими исследователями [41–43]. Полагают, что под влиянием излучения Au^{3+} переходит в возбужденное состояние и затем восстанавливается до Au^{2+} , который является нестабильным и диспропорционирует с формированием Au^+ и Au^{3+} с

последующим восстановлением Au^+ до $\text{Au}(0)$ другим адсорбированным фотоном. Высказано предположение [44], что образующиеся наночастицы могут катализировать реакции диспропорционирования.

Наличие УФ- или светового излучения позволяет более гибко контролировать характеристики наночастиц. Например, восстановление аммиачного комплекса серебра глюкозой при активации световым излучением с длиной волны 365 нм можно осуществить при комнатной температуре с получением устойчивой дисперсии наночастиц Ag [45] с диаметром 4–7 нм. Интересно отметить, что восстановление серебра в тех же условиях, но при нагревании и в отсутствие УФ-воздействия приводило к образованию наночастиц с широким распределением по размерам (4–100 нм). При синтезе антибактериальных нанокомпозитных волокон ацетат целлюлоза (полиакрилонитрил, повиниловый спирт)/наночастицы серебра в ДФМА, который являлся и растворителем, и восстанавливающим агентом, весьма эффективным оказалось использование УФ-облучения, что отражалось на увеличении выхода образующихся наночастиц [46].

В системе разветвленный ПЭИ – 4-(2-гидроксоэтил)-1-пиперазинэтансульфоная кислота (ГЕПЕСК)– AgNO_3 фотооблучение вызывает окислительное разложение полиэтиленимина с последующим формированием положительно заряженных наночастиц Ag [37] согласно предложенной схеме (схема 2.2). Полагают, что образующийся в результате химического превращения ПЭИ при УФ-обработке формальдегид восстанавливает ионы серебра, а ГЕПЕСК оказывает каталитическое влияние на процесс в целом.

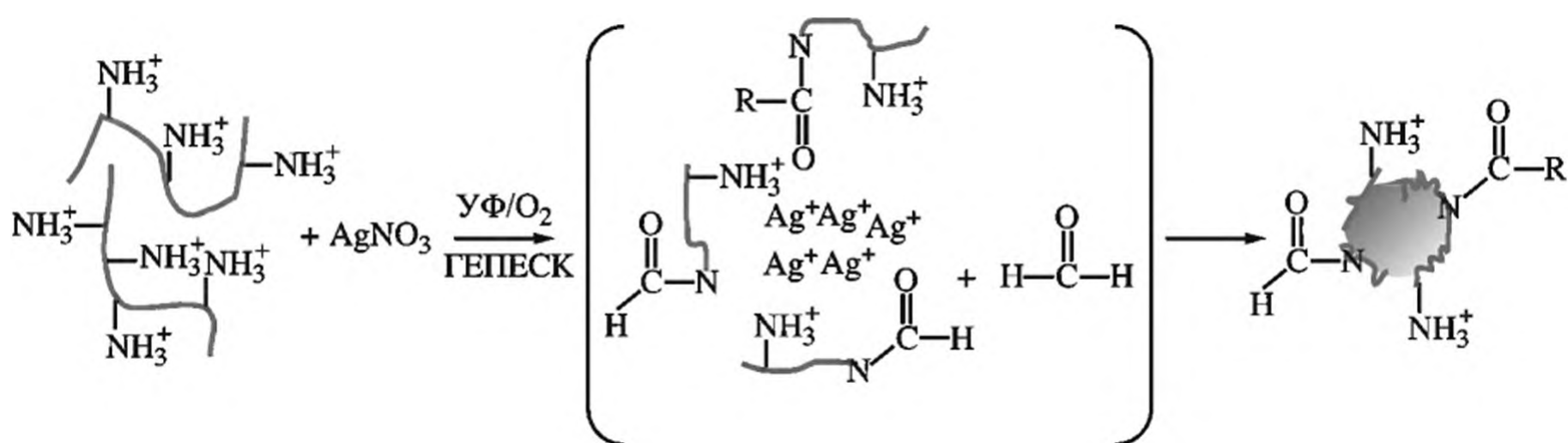
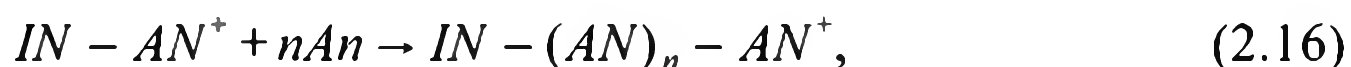
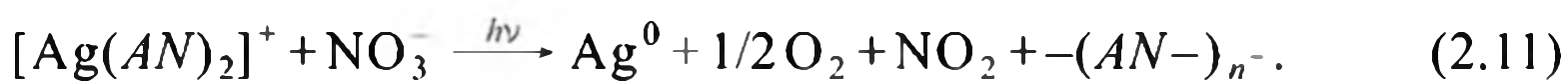
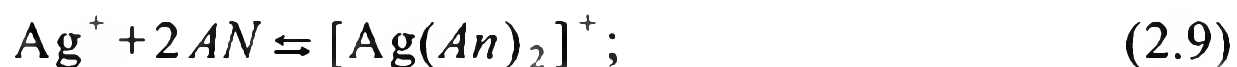


Схема 2.2. Формирование нанокомпозита разветвленный ПЭИ/Ag

Важным является способ получения нанокомпозитов, когда процессы полимеризации и восстановления, индуцированные ультрафиолетовым излучением, совмещаются. Радикалы, возникающие при воздействии УФ и являющиеся донорами электронов, способны одновременно полимеризовать мономеры и восстанавливать соли металлов. Получение наночастиц Ag и стабилизирующей полимерной матрицы протекает *in situ* при облучении ($\lambda = 320$ нм) смеси мономера 2-гидроксиэтилметакрилата и аммиачного раствора оксида серебра [47]. Нередко в таких системах основным реакциям предшествует комплексообразование ионов металлов с молекулами мономера, например при формировании нанокомпозита серебро/ПАН [48–50].

Схематично эти процессы можно представить следующим образом:



где AN – молекула акрилонитрила, IN – молекула фотоинициатора. Формирующаяся молекула полиакрилонитрила выполняет стабилизирующую функцию, препятствуя агломерации наночастиц. Факторами, позволяющими регулировать размеры частиц, могут выступать как концентрация исходной соли, так и содержание фотоинициатора (рис. 2.2).

Достаточно эффективный контроль за размером наночастиц в подобных системах можно осуществлять при использовании в качестве прекурсора металлосодержащих мономеров [51]. Наглядно это можно продемонстрировать на примере нанокompозита ПС/ПАК-Ag, построенного по типу полиэлектролитных “щеток” (см. раздел 1.2.3) [52]. Наночастицы серебра и полиакриловые цепи формируются *in situ* в ходе фотоэмульсионной полимеризации акрилата серебра на поверхности частиц ПС, покрытых тонким слоем фотоинициатора 2-[*p*-(2-гидрокси-2-метилпропиофенона)]-этиленгликоль метакрилата (НМЕМ) (рис. 2.3). Образующиеся при УФ-облучении радикалы инициируют прививочную полимеризацию акрилатного мономера и одновременно восстанавливают ионы серебра до металлического Ag. В этих условиях локальная концентрация ионов Ag^+ сохраняется низкой, что приводит к ожидаемым ультрамалым размерам наночастиц (3 ± 1.2 нм).

Полиоксиметаллаты Кеггинской структуры (см. раздел 1.2.1) при фотооблучении могут служить эффективными матричными средами для формирования наночастиц металлов благодаря своей мультиэлектронной редокс-химии и способности принимать и отдавать определенное число электронов на отдельных стадиях без

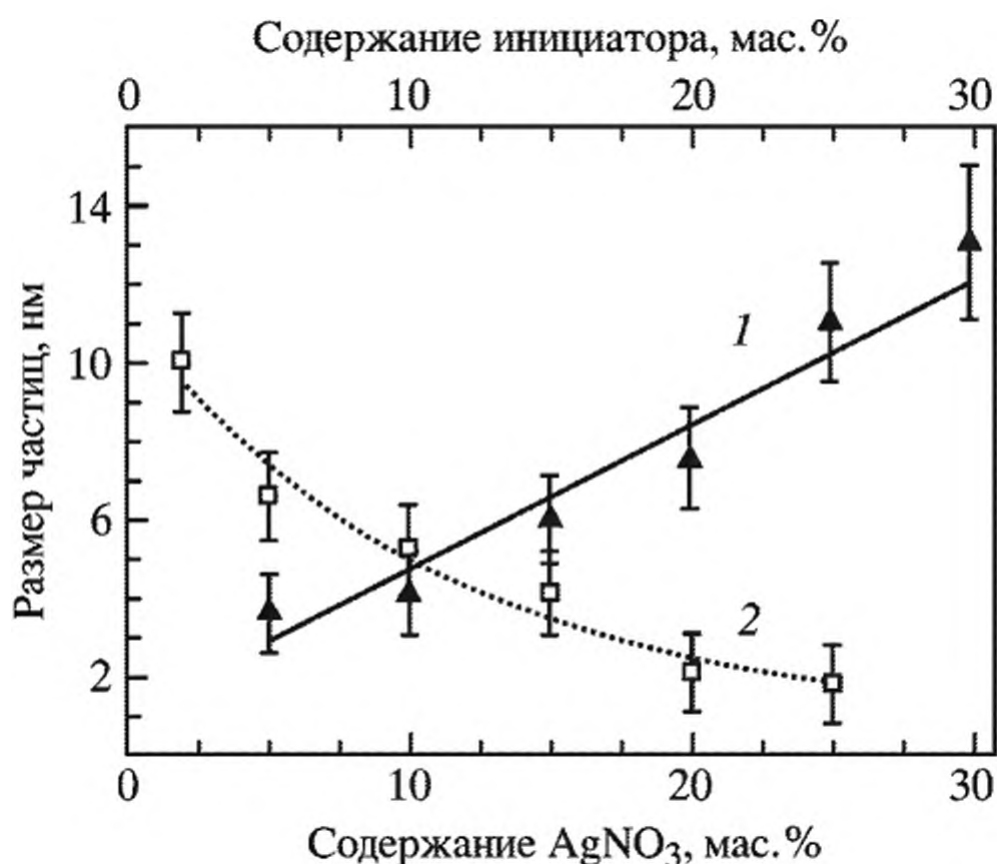


Рис. 2.2. Зависимость среднего размера наночастиц серебра от концентрации AgNO_3 (1) и фотоинициатора (2)

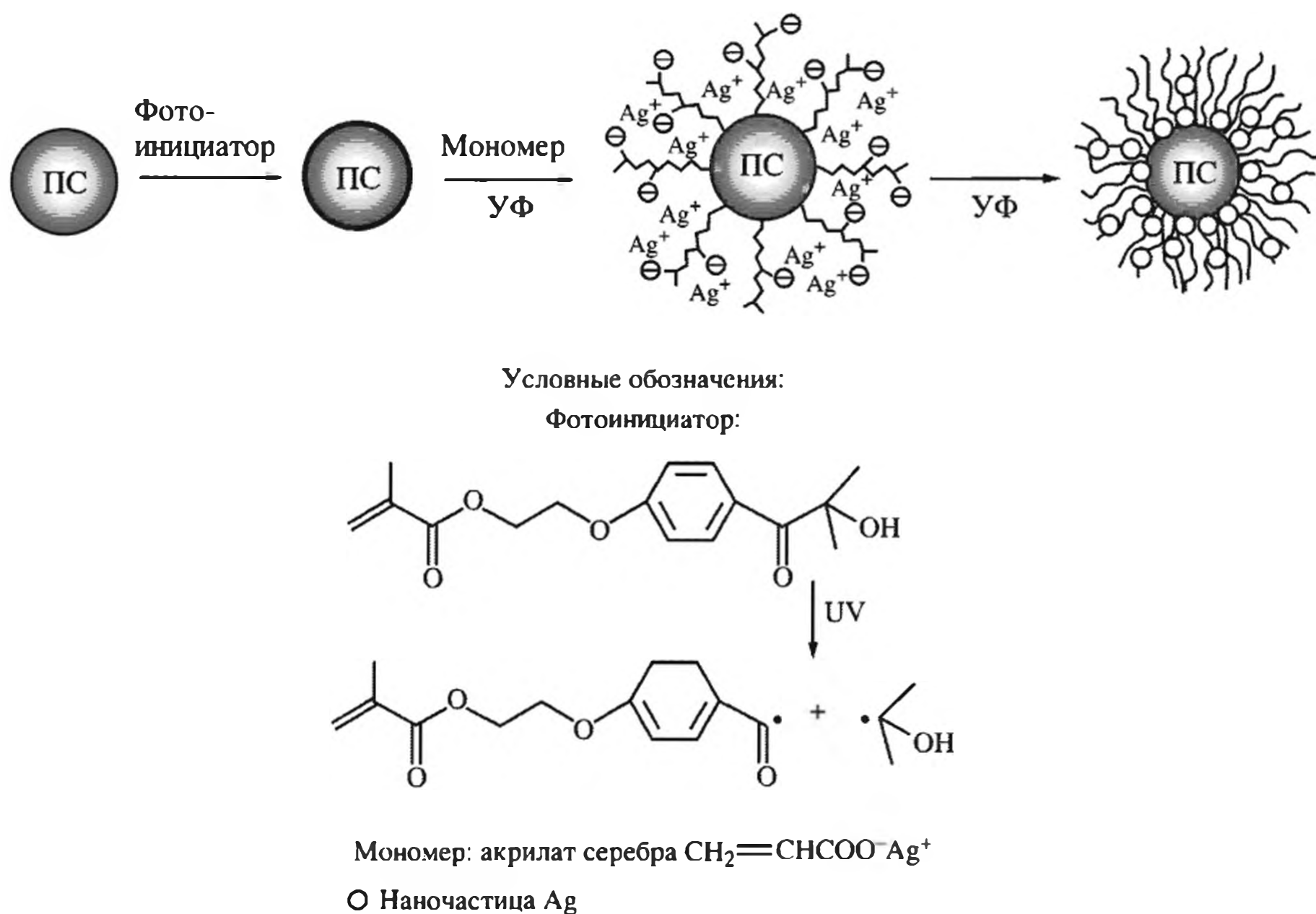


Рис. 2.3. Схема получения композитных частиц ПС-ПАК-Ag in situ

разложения [53, 54]. Например, при УФ-облучении ($\lambda > 280$ нм) реакционной смеси водных растворов AgNO_3 и $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$ в присутствии 2-пропанола протекали следующие реакции [55]:



По аналогичной схеме фотовосстановленный $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{5-}$ взаимодействует с ионами Pd^{2+} , AuCl_4^- или PtCl_6^{2-} , образуя наночастицы металлов, стабилизированные электростатически и стереохимически ионами Кеггина [53]. В принципе при повторном облучении можно восстанавливать и связанные ионы Кеггина; в таком случае полиоксиметаллаты могут эффективно использоваться для синтеза биметаллических наночастиц в качестве УФ-переключаемых агентов восстановления. Такая возможность продемонстрирована при получении наночастиц Au-Ag со структурой ядро-оболочка [54] в присутствии фосфотвольфрамовой кислоты $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ (ФВК) в пропанол-2. При облучении УФ светом (> 280 нм, лампа среднего давления мощностью 450 Вт) в течение 4 ч происходит одноэлектронное восстановление с образованием ионов $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, которые принимают непосредственно участие в восстановлении HAuCl_4 с образованием стабильных наночастиц Au, связанных с ионами Кеггина. Важно, что УФ-активация и реакция восстановления AuCl_4^- не затрагивают базовой структуры последних. Дополнительное УФ-облучение раствора Au-ФВК приводит к восстановлению ионов Кеггина на поверхности наночастиц, а добавление водного раствора Ag_2SO_4 в течение

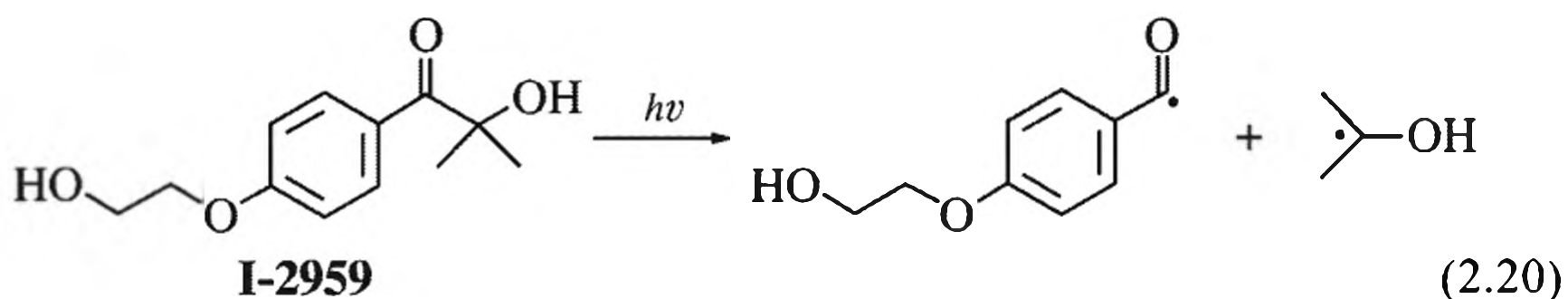
15 мин завершается формированием наночастиц Ag. В спектре УФ/видимого диапазона такого раствора наблюдается ослабление полосы плазмонного резонанса Au и его сдвиг в сторону синей части спектра при одновременном появлении выраженной полосы поглощения при 415 нм, что свидетельствует о формировании оболочки Ag вокруг ядра Au, покрытого ФВК ионами. Таким способом связанный и переключаемый при облучении восстанавливающий агент делает возможным восстановление второго металла лишь на поверхности металла ядра, что делает этот подход весьма перспективным в создании биметаллических структур, особенно в целях катализа. Отметим, что получаемые таким способом наночастицы отличаются долговременной стабильностью, а сам процесс является легко масштабируемым.

2.2.2. Фотохимическое восстановление в растворах

Фотохимическое восстановление в растворах протекает в присутствии электронодонорного реагента; наиболее часто его применяют для синтеза частиц благородных металлов. В качестве прекурсоров для получения наночастиц и среды используют растворы солей металлов или их комплексов в воде, спирте и органических растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы в виде сольватированных электронов:



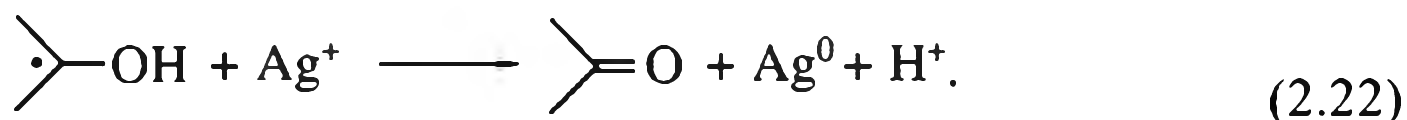
или свободных радикалов, к ним относятся, например, ксильные, α -аминоалкильные, α -гидроксibenзильный, бензоильные радикалы, формирующиеся в реакциях фоторазложения Норриш I типа [56, 57] бензоинов [58, 59], бензофенонов [60–62] и других фотоактиваторов. Типичным представителем и широко используемым фотоактиватором является 1-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-он (Irgacure-2959, I-2959¹):



Активные частицы, в свою очередь, взаимодействуя с ионом металла, например с Ag^+ , восстанавливают его до металла:

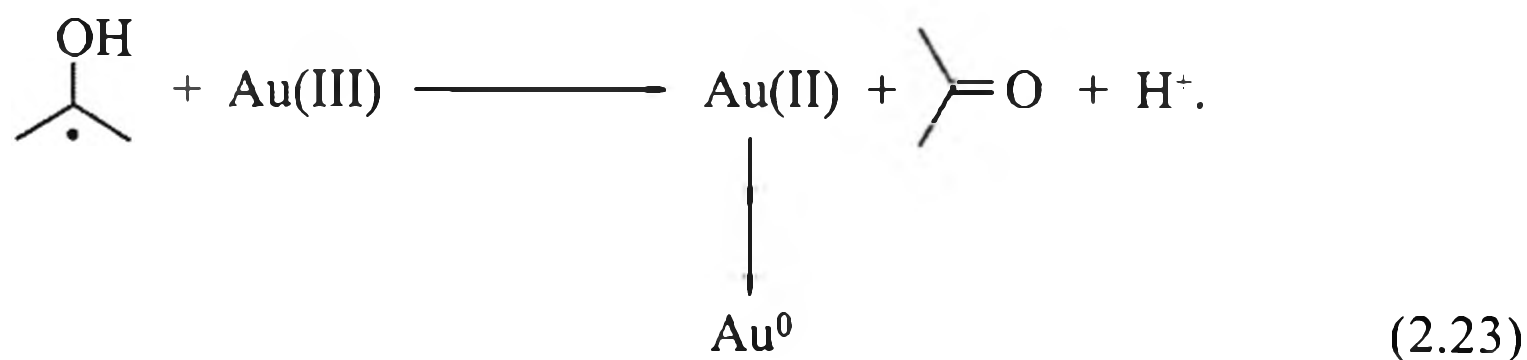


или



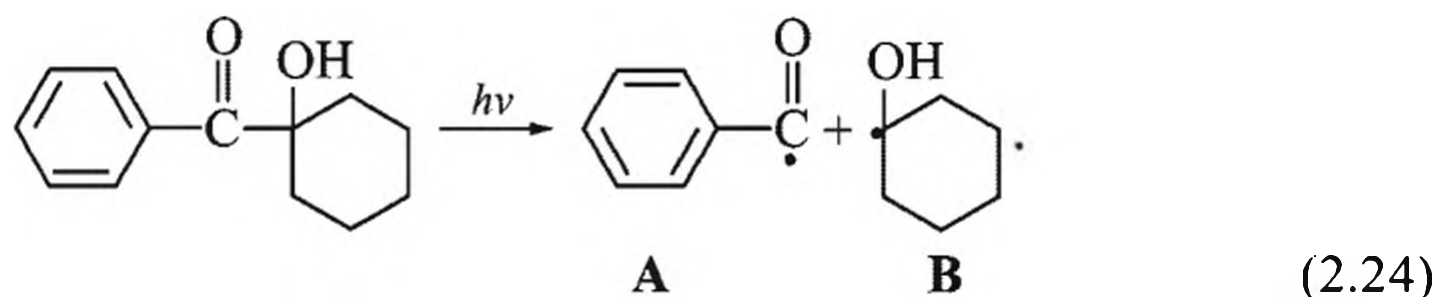
¹ Irgacure-2959 обладает достаточной растворимостью в различных по полярности растворителях как вода, толуол, ТГФ и т.д. Квантовый выход его фоторазложения составляет 0.29 и процессы тушения триплетного состояния ионами металлов из-за малых времен практически не протекают, что в целом способствует высокой эффективности реакций восстановления [63].

В случае Au(III) трехэлектронное восстановление ионов может включать несколько последовательных стадий восстановления и диспропорционирования [64, 65].



Эффективность фотопроцесса такова, что при экспозиции УФ света $\lambda > 320$ нм формирование наночастиц золота протекает в течение нескольких минут [65]. Редокс-потенциалы кетильных радикалов способствуют тому, что все стадии восстановления ионов Au^{3+} становятся термодинамически предпочтительными [43].

Фотоинициатор 1-гидроксициклогексилфенилкетон при фотолизе образует два свободных радикала:



Хроматографическим и масс-спектральным анализом идентифицированы продукты фотолиза в ходе реакции восстановления координационного соединения CuCl_2 с диэтаноломином в среде этанола [66] и выявлены основные

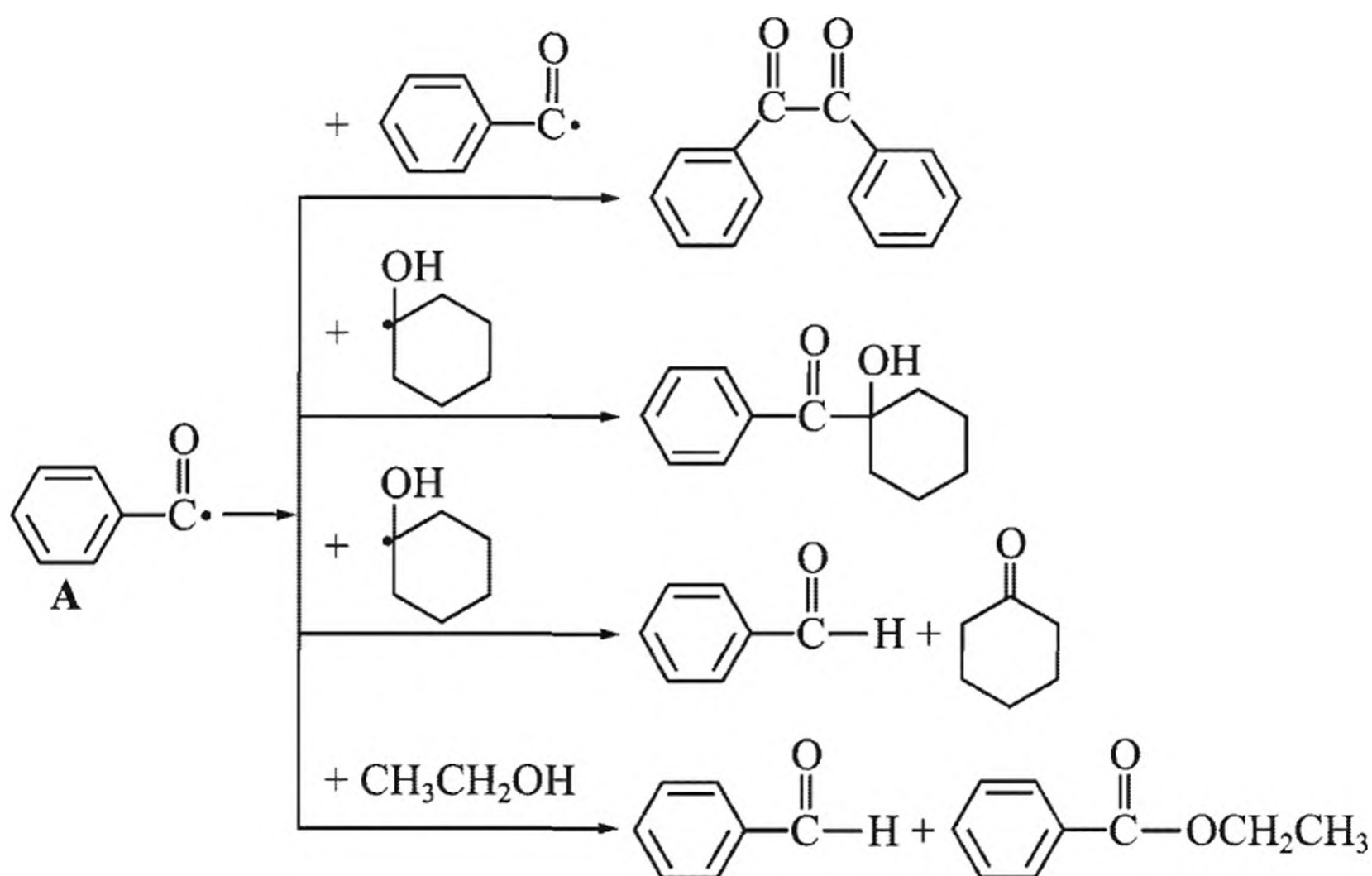


Схема 2.3. Пути превращений первичного радикала при фотовосстановлении CuCl_2 в системе диэтаноламин–этанол

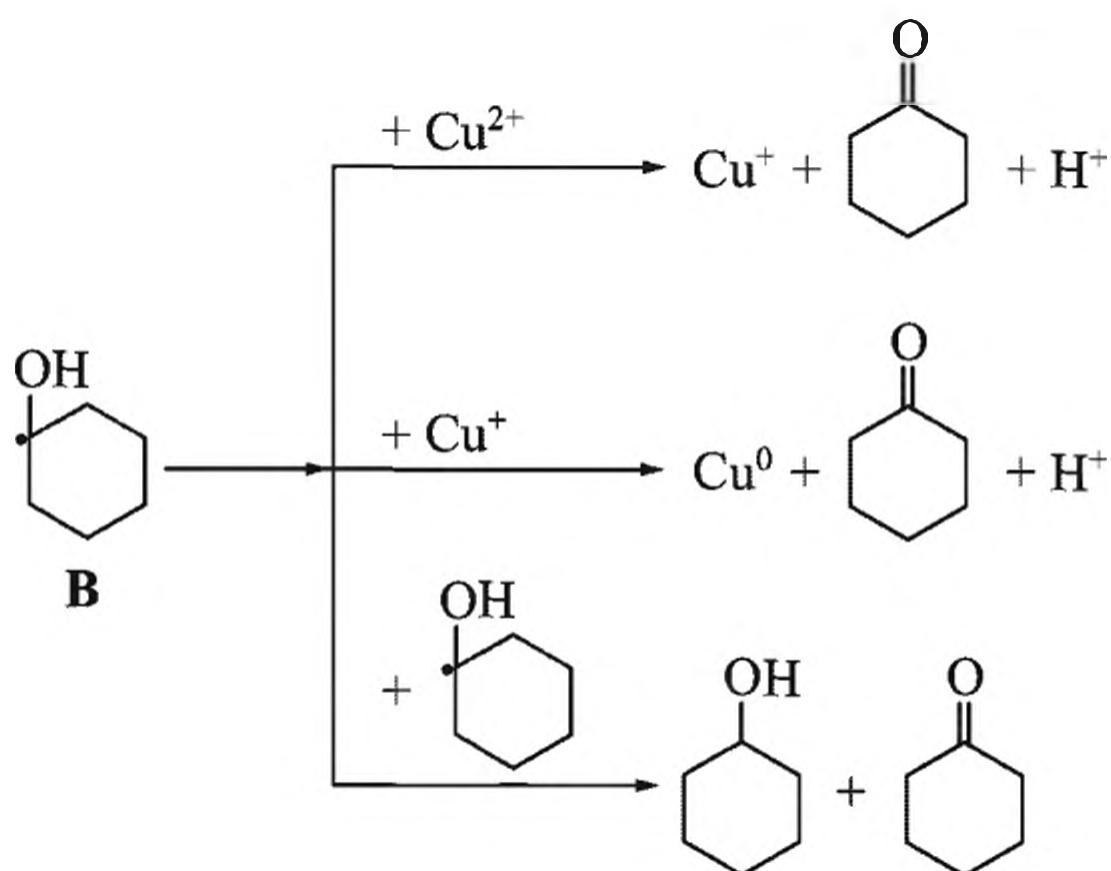


Схема 2.4. Пути фотохимических превращений CuCl_2 в системе диэтаноламин–этанол

пути фотохимических превращений в системе. Свободный радикал **A** может отщеплять атом водорода из молекулы этанола или свободного радикала **B** с образованием бензальдегида и этилбензоата (схема 2.3). По другому пути **A** и **B** могут рекомбинировать исходный фотоинициатор или же два свободных радикала **A**, взаимодействуя друг с другом, формируют продукт присоединения.

Ни в одном из этих превращений свободный радикал **A** не теряет электронов, что указывает на то, что он не принимает участия в восстановлении ионов меди. Но поскольку в продуктах фотохимической реакции обнаружены циклогексанол и циклогексанон, соответствующие по химической структуре радикалу **B**, по-всей видимости, основные каналы реакции восстановления ионов меди протекают с участием радикала **B**, как это показано на схеме 2.4.

Молекулы красителей в качестве фотосенсибилизаторов могут играть двоякую роль: инициировать восстановление ионов металлов, а также проявлять защитную функцию для наночастиц и модифицировать их оптические свойства. Экспериментальные данные [36] свидетельствуют, что, например, молекула тионина

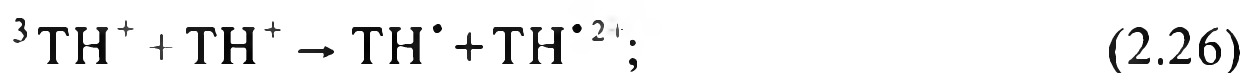


под воздействием света претерпевает превращение в синглетное и триплетное состояния:



Образовавшийся триплет в отсутствие доноров или акцепторов электронов способен вступать в реакцию диспропорционирования с невозбужденной молекулой тионина с формированием окисленного и восстановлен-

ного продуктов с переносом электрона в неполярной среде со скоростью $7.3 (\pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$:



Скорость прямой реакции тушения триплетного состояния ионами серебра мала ($1.30 (\pm 0.06) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), что делает такую реакцию переноса электрона с формированием наночастиц металла маловероятной. Отметим, что осуществление фотосенсибилизированного восстановления ионов металлов в водной среде возможно лишь при участии доноров электрона, такого, например, как триэтанолamina.

SAXS измерения *in situ* с разрешением во времени позволили не только выявить механизм формирования наночастиц Ag [67] и Rh и Pd [68, 69] при фотовосстановлении в системе ионных прекурсоров и сурфактанта ПВПр, который включает последовательные сопряженные стадии автокаталитического восстановления–нуклеации, нуклеации–роста, оствальдовского созревания и динамической коалесценции, но также сопоставить скорости отдельных реакций. Характерно, что в зависимости от природы металла и его концентрации превалирующими процессами могут быть автокаталитическое восстановление–нуклеация с последующей стадией роста в сочетании с коалесценцией, например в случае наночастиц Rh, или же быстрое с высокими скоростями восстановление–нуклеация на ранней стадии и далее через оствальдовское созревание диффузионно-лимитированный рост наночастиц, как для Pd (рис. 2.4).

Следует отметить, что наночастицы металлов, особенно благородных, чрезвычайно фотоактивны и при воздействии УФ-излучения сильно поляризуются. Это приводит к положительной зарядке металлических агрегатов, состоящих из мелких кластеров и, как следствие, их неустойчивости и распаду на составляющие [70, 71]. Поскольку свободные ионы металлов присутствуют в растворе в значительных концентрациях, то на начальном этапе это приводит к образованию большого количества мелких кластеров, быстро коагулирующих в крупные агломераты. Зародыши с размером, меньшим критического, в силу термодинамической неустойчивости подвергаются растворению и способствуют росту более крупных частиц. В свою очередь, агрегаты больших размеров фотохимически нестабильны и распадаются при УФ-облучении. Механизм образования наночастиц при воздействии УФ-облучения в целом может рассматриваться как квазиравновесный [72], сопровождающийся параллельно протекающими процессами роста и фрагментации, что



Рис. 2.4. Зависимость среднего радиуса (R_0) металлических наночастиц Pd (1) и Rh (2) от времени фотооблучения

в конечном итоге приводит к термодинамически устойчивым частицам с относительно узким распределением по размерам.

Эффективность фотохимического синтеза наночастиц металлов может снижаться в первую очередь за счет интенсивного тушения возбужденного состояния фотоинициатора или сенсibilизатора ионами металлов, являющимися прекурсорами наночастиц [65]. Так, ионы Ag(I) могут подавлять возбужденные состояния карбонильных соединений с константами скоростей, близких по значениям величин таковым диффузионно-контролируемых реакций [73]. Этой проблемы удастся избежать, если использовать системы, в которых фотоиндуцируемые процессы, требующиеся для восстановления иона металла, можно разделить во времени или пространственно. Так, например, стратегия эффективного фотохимического синтеза не только наночастиц Au, но и наночастиц других металлов, может сводиться к двум основным подходам, предложенным в работе [74]. Это, прежде всего, достигается с использованием мономолекулярных прекурсоров (например, производных бензоина, таких как уже упоминавшийся I-2959) с короткими временами жизни триплетного состояния (10 нс или меньше), и эффективным поглощением в УФ области (315–400 нм). Другой подход состоит в пространственной сегрегации радикал-генерируемой реакции от стадий транспорта электронов, ведущих к восстановлению иона металла. С этой целью можно использовать многочисленные самособирающиеся системы, например мицеллы типа додецилсульфата натрия и др. Основное требование к ним – прозрачность в области поглощения УФ и отсутствие структурных групп, способных вызывать непродуктивное тушение триплетного состояния.

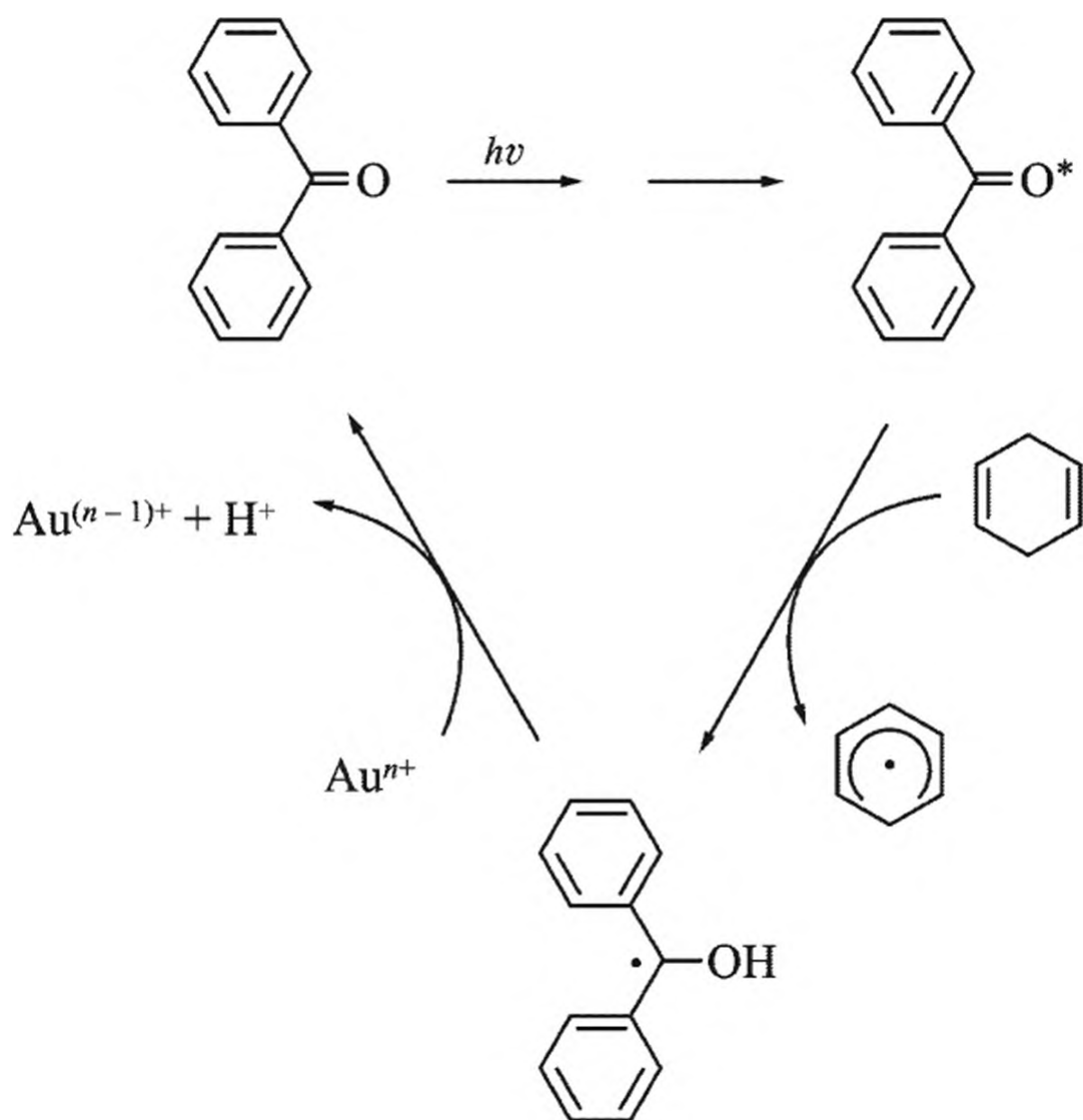


Схема 2.5. Превращения кетильных радикалов в присутствии 1,4-циклогексадиена

Выход ксильных радикалов существенно возрастает при добавлении в систему эффективного донора водорода. В работе [74] с этой целью использовали 1,4-циклогексадиен; его гидрофобный характер особенно благоприятен для мицеллярных систем. Процесс с участием 1,4-циклогексадиена иллюстрируется схемой 2.5.

Циклогексадиенильный радикал также является хорошим восстанавливающим агентом и может вносить вклад в восстановление ионов металлов.

2.2.3. Фотовосстановление на твердых подложках

Химическое взаимодействие твердого вещества с электромагнитным излучением протекает на поверхности и в приповерхностных слоях толщиной порядка нескольких микрометров. Формирование наночастиц в стимулированных облучением твердофазных процессах связано в основном с реакциями фотохимического распада. Что же касается других механизмов, то рассматриваемый способ может иметь определенные ограничения, поскольку не все используемые матрицы могут быть фотохимически активны, т.е. не все они могут генерировать в системе “свободные электроны” при облучении УФ светом, что, характерно, например, для TiO_2 . Пленки TiO_2 геля интенсивно поглощают в области 250 нм, а при экспозиции излучением при 254 нм в системе возникают пары дырка – свободный электрон. Такой подход успешно использован при получении наночастиц Pt, инкапсулированных в микропористой полый оболочке из углерода [75]. В качестве прекурсора служили соединения Pt(IV) и фенол, адсорбированные на поверхности порошка оксида титана. Фотогенерируемые электроны металлоксидной матрицы вызывают восстановление Pt(IV) и окисление фенола с формированием фенольного полимера на поверхности частиц TiO_2 с инкапсулированными наночастицами Pt (~ 3 нм) в органической матрице. Последующая карбонизация при 700 °C и удаление TiO_2 растворением приводит к полым углеродным сферам толщиной 3–5 нм с включенными наночастицами металла. Интересно, что образующиеся нанокомпозиты обнаруживают эффективные каталитические свойства в гидрировании циклогексена с более высокими значениями TN (число оборотов катализатора), чем для катализатора, полученного обычным методом импрегнирования. Комбинирование фотооблучения с ультразвуковой обработкой способствует проникновению металлической соли в поры носителя и отложению наночастиц металла не только на поверхности, но и во внутренних порах TiO_2 матрицы [76].

В общем процесс фотохимического осаждения наночастиц может осуществляться двумя путями. По первому из них, матрица на твердой подложке погружается в раствор металлического прекурсора и такая система подвергается облучению. По второму – вначале фотолизу подвергается раствор металлической соли, а затем уже в него погружают подложку, например пленку. С использованием таких протоколов восстановления осуществляли металлизацию поверхности TiO_2 или индий–оловооксидной (ITO) пленки наночастицами Pt, Au или Ag [71]. Количество частиц осаждаемого металла регулируется или концентрацией металлической соли, и/или же временем выдерживания пленки в облученном растворе. Отметим, что нанокомпозитные материалы такого типа могут находить применение как фотокаталитические пленки

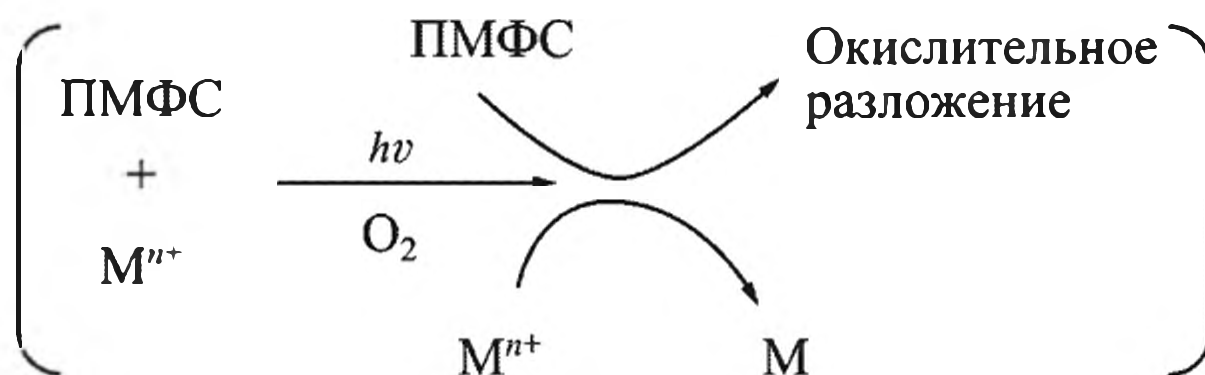
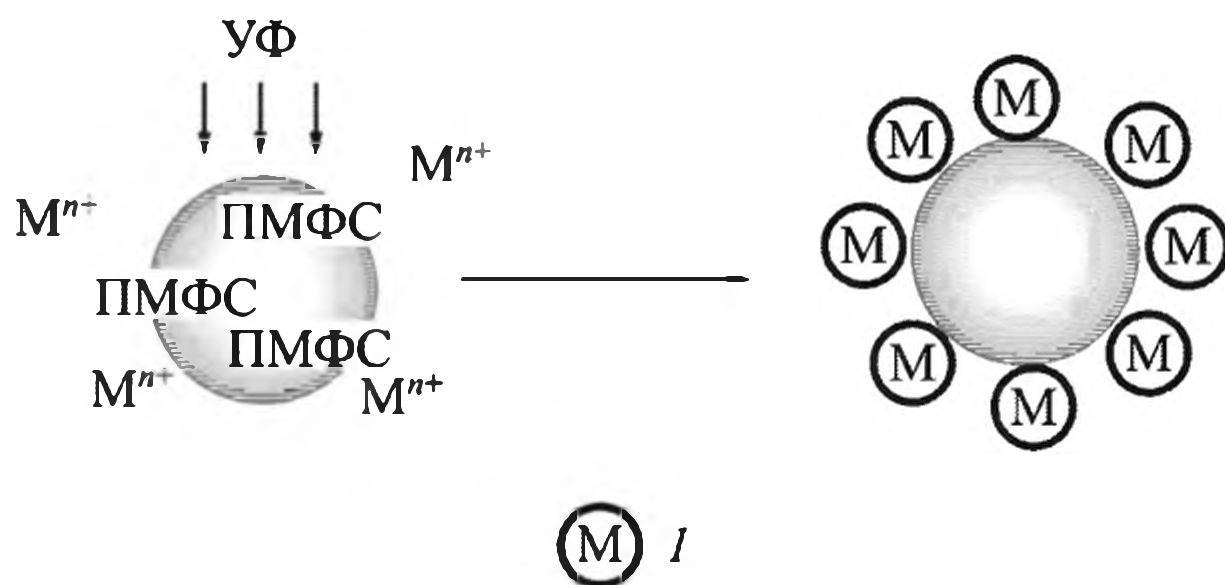


Схема 2.6. Восстановление ионов металлов с участием полиметилфенилсиланов на поверхности ПС

I – наночастица металла

в устройствах с самоочищающимися поверхностями, для очистки воды и воздуха от загрязнений [77, 78], а также как новые электродные материалы в электрохимических целях [71].

В качестве фоточувствительных материалов активно используются полисиланы [79]; УФ-облучение вызывает разрыв Si–Si-связи с образованием силильных радикалов, которые могут выполнять роль восстанавливающего агента [80]. Наночастицы металлов формируются на поверхности полистирольных частиц, содержащих инкорпорированные молекулы поли(метилфенилсилана) (ПМФС), по схеме 2.6 [81]. Под действием УФ-облучения происходит фотоокислительное разложение ПМФС, сопровождающееся восстановлением иона металла.

В качестве носителей для иммобилизации наночастиц металлов чаще всего используют полимерные [82–84] или неорганические матрицы, например TiO_2 [85–87], SiO_2 [88, 89]. Пленочные нанокомпозиты могут быть получены двояким образом. Так, пленки толщиной 20–200 мкм получают методом полива и центрифугирования из раствора полимера, содержащего прекурсорное соединение металла [83]; после воздействия УФ-облучения можно использовать прогрев при различных температурах, не превышающих температуру стеклования полимера. Наночастицы Ag в матрице сшитых олигоуретанметакрилатов синтезированы пропиткой (импрегнированием) полимерных пластин металлоорганическим комплексом 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октадионата Ag в среде сверхкритического CO_2 [84] с последующей их обработкой фильтрованным излучением $\lambda = 365$ нм ртутной лампы. Функция распределения наночастиц по размерам и их концентрация

регулируются различными факторами (структурой матрицы импрегнируемого полимера, типом растворителя, температурой и другими условиями пропитки). Интересно, что такой подход открывает возможность создания в полимерных матрицах различных оптических микроструктур из наночастиц с изменяющимися показателями поглощения и преломления.

По другому пути, металлосодержащий прекурсор можно вводить в исходную полимеризующуюся систему, однако при таком способе процесс зачастую осложняется реакциями взаимодействия соединения металла с молекулами мономера или инициатора, ингибирования реакции полимеризации и т.д. Лишь специально подобранные условия по типу и концентрации исходного соединения металла, типу инициатора и температуре реакции позволяют получить нанокомпозиты. Такие, например, как в системе ММА и тетрахлораурат (III) N-цетилпиридиния (схема 2.7) [90].

Характер взаимодействия ионов металла с функциональными группами на поверхности полимерной частицы оказывает существенное влияние на формирование и иммобилизацию наночастицы металла. В системе ПС/ПМФС и соли $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , Na_2PdCl_4 в зависимости от природы поверхностного заряда (катионный или анионный) и типа функциональной группы полимерной частицы (табл. 2.6), были получены противоположные результаты [81].

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.6, взаимодействие между катионной полимерной частицей и катионом металла (Ag^+ , Pd^{2+}) препятствует формированию наночастицы металла на поверхности полимерной частицы, в то время как взаимодействие между анионной полимерной частицей и анионным комплексным ионом AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} не оказывает такого действия и приводит к образованию наночастица/полимер гибридного композита.

Предложен [91] механизм фотовосстановления серебра на SiO_2 , который включает донирование электрона от силикагеля к ионам серебра, закрепленным на оксидной поверхности, при воздействии светового облучения. Показано [92], что существуют значительные различия в формировании наночастиц Ag в зависимости от того, происходит ли восстановление свободных ионов Ag^+ или же ионов, адсорбированных на поверхности коллоидного силикагеля. В присутствии оксидного носителя формирование и агрегация наночастиц происходит преимущественно благодаря адсорбции ионов Ag^+ на

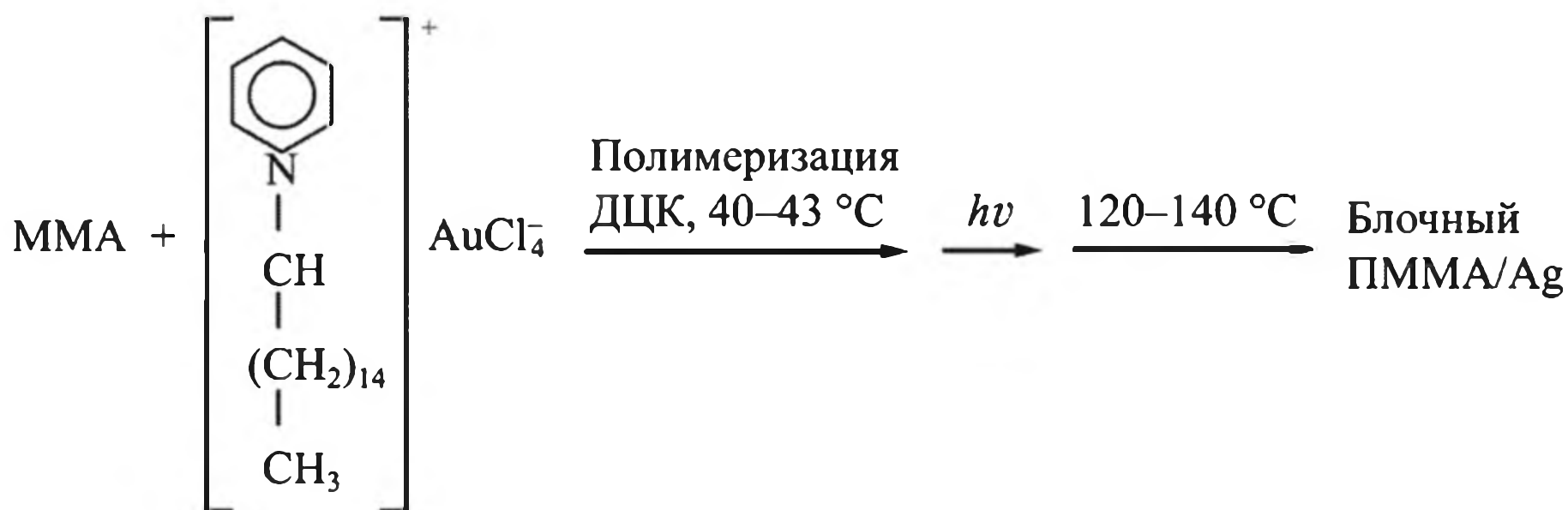


Схема 2.7. Получение нанокомпозита полимеризацией *in situ* и последующим фотовосстановлением

ДЦК – дициклогексилпероксидкарбонат

Таблица 2.6. Получение гибридных композитов наночастица металла/полимер

Частицы ПС (поверхностный заряд и координационная группа)	Соль металла	Частицы металла на полимерной поверхности	
		Морфология	Размер, нм
ПС (анионный)	$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сферическая	10–20
ПС (катионный)	$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сферическая	10–20
ПС- <i>co</i> -NIPAAm (90:10) (анионный, NIPA)	$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сферическая	10–20
ПС- <i>co</i> -NIPAAm (90:10) (катионный, NIPA)	$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сферическая	10–20
ПС (анионный)	AgNO_3	Сферическая	10–20
ПС (катионный)	AgNO_3	–	–
ПС (анионный)	Na_2PdCl_4	Сферическая	$\sim <10$
ПС (катионный)	Na_2PdCl_4	Сферическая	$\sim <10$
ПС- <i>co</i> -NIPAAm (90:10) (анионный, NIPA)	Na_2PdCl_4	Бесформенная	$\sim >10$
Поли(ст- <i>co</i> -NIPAAm) (90:10) (катионный, NIPA)	Na_2PdCl_4	Сферическая	$\sim <10$
Поли(ст- <i>co</i> -AAЭМ) (99:1) (анионный, АсАс)	Na_2PdCl_4	Бесформенная	$\sim >10$
Поли(ст- <i>co</i> -AAЭМ) (99:1) (катионный, АсАс)	Na_2PdCl_4	Сферическая	$\sim <10$
ПС- <i>co</i> -NIPAM (90:10) (анионный, NIPA)	PdCl_2	Бесформенная	$\sim >10$
Поли(Ст- <i>co</i> -NIPAM) (90:10) (катионный, NIPA)	PdCl_2	–	–
Примечание. NIPA – N-изопропиламидная группа; АсАс – ацетилацетонатная группа; AAЭМ – ацетоксизтилметакрилат; прочерк – наночастицы металла не формируются.			

отрицательно заряженной поверхности силикагеля. Вероятно, здесь поверхность SiO_2 выполняет двойную роль: притягивает и связывает положительные ионы серебра и снабжает при облучении электронами, которые восстанавливают ионы металла. Изменяя величину поверхности коллоидного силикагеля ($S_{\text{уд}} = 140\text{--}345 \text{ м}^2/\text{г}$), можно регулировать плотность наночастиц серебра на частице силикагеля.

В целом фотохимическое осаждение наночастиц металлов минимизирует использование химических реагентов, растворителей и, следовательно, является экологически более привлекательным, чем химические пути, рассмотренные ранее. Однако вопросы контроля размера наночастиц и их распределения на твердой подложке во многих случаях остаются открытыми. Показательно, например, что гибридные нанокомпозиты на основе благородных металлов (Ag, Au, Pd, Pt), полученные в тонких пленках TiO_2 по схеме 2.8, имеют различные размеры наночастиц в зависимости от метода восстановления [93]. Средний диаметр наночастиц Ag и стандартное отклонение (дисперсия) составляют $6.0 \pm 1.8 \text{ нм}$ при использовании NaBH_4 , $8.6 \pm 3.0 \text{ нм}$ при восстановлении плазмой H_2 и $7.6 \pm 3.0 \text{ нм}$ в условиях УФ-облучения.

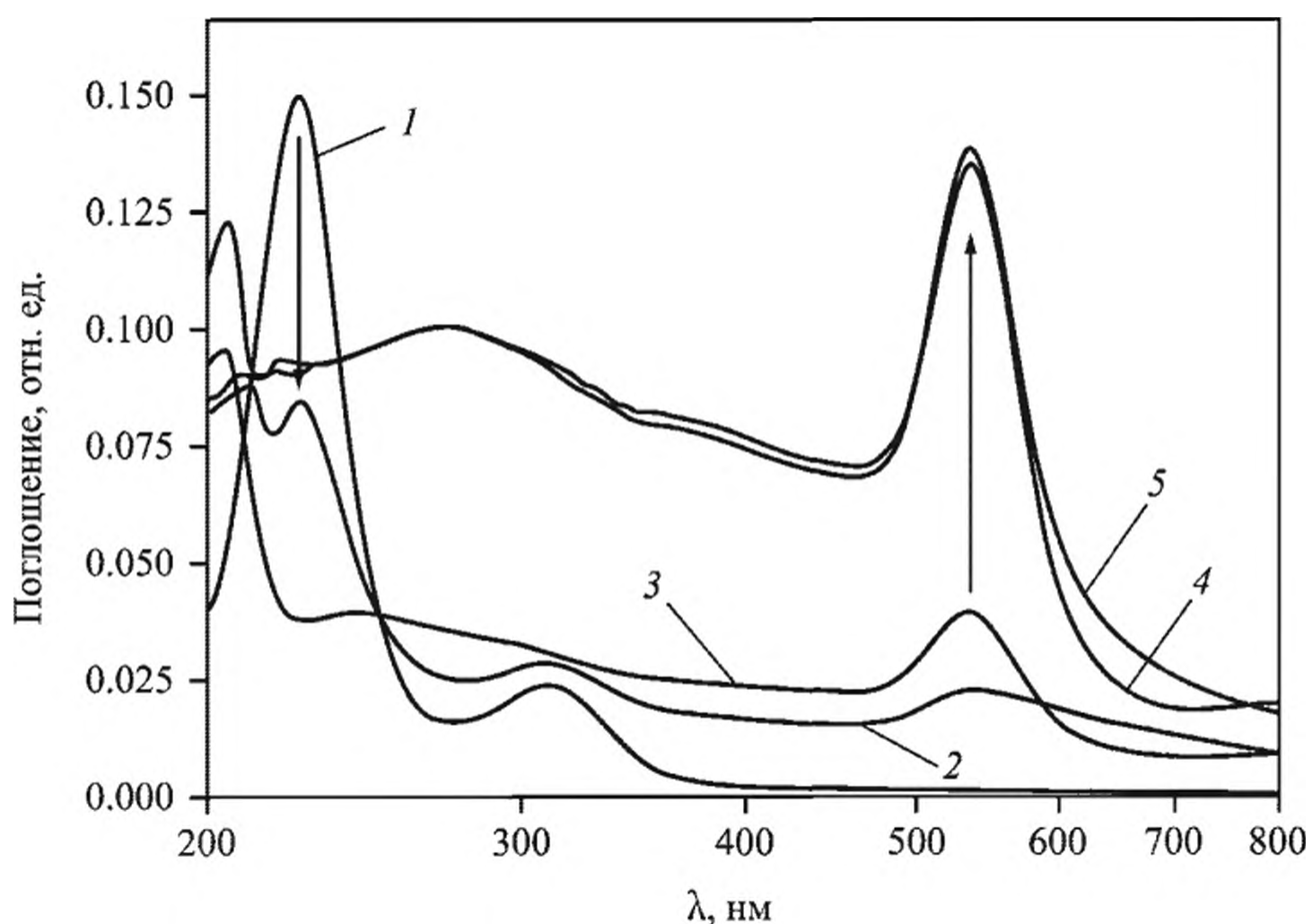


Рис. 2.5. Спектры УФ-видимого (250 нм) диапазона раствора HAuCl_4 при экспонировании УФ в течение 0 (1), 2.5 (2), 45 (3) и 180 мин до (4) и после старения в течение 2 нед. при обычных условиях (5)

Никаких изменений в УФ-видимом диапазоне спектра после двух недель не наблюдали для раствора HAuCl_4 , подвергнутого фотолизу в течение 3 ч (рис. 2.5.).

На рис. 2.5 видно, что полоса при 225 нм, соответствующая переносу заряда металл–лиганд для исходного хлорауратного комплекса, заметно уменьшается в первые минуты экспозиции УФ-облучения, что свидетельствует о быстром фотолитическом восстановлении соли. Одновременное появление полосы при 205 нм, вероятно, связано с тем, что, как обсуждалось ранее, наблюдается последовательное восстановление Au^{3+} до Au^{1+} и далее до Au^0 .

Таким образом, действие света продуцирует фотоэффект, который может существенно изменять свойства ближайшего окружения наночастиц металлов. Соответственно это приводит к разрушению стабильности коллоида, например устраняет стабилизирующее влияние полимерной оболочки, индуцирует изменения в размере и форме наночастиц, а также инициирует их кластеризацию, т.е. приводит к формированию агрегатов, состоящих из от сотни до тысяч ультрамалых наночастиц металлов. Появление частиц с различными размерами и формой, а также изменение расстояний между частицами в агрегатах отражается в возникновении дополнительных адсорбционных пиков и неомогенном уширении резонансной полосы поглощения. Найдено [97], что в результате облучения ртутной лампой полоса плазмонного резонанса Au при 523 нм уширяется и исчезает, появляется полоса при 840 нм, что связывают с диполь-дипольным взаимодействием частиц в агрегатах. Установлено, что скорость агрегации зависит от природы растворителя и длины волны света. Влияние длины волны света связано с усилением сил Ван-дер-Ваальса и изменениями кулоновского взаимодействия поверхностных зарядов. Обмен электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии, связан

с зависимостью энергии Ферми от размера частиц, происходит через дисперсионную среду и приводит к выравниванию потенциала частиц разных размеров. В результате обмена возникают дальнодействующие электрические силы, способствующие сближению частиц до расстояний, на которых проявляются силы Ван-дер-Ваальса, ведущие к агрегации.

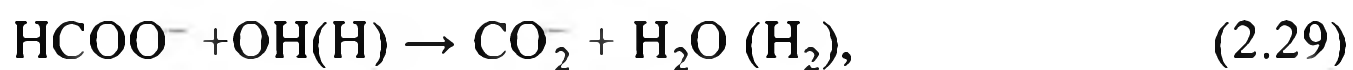
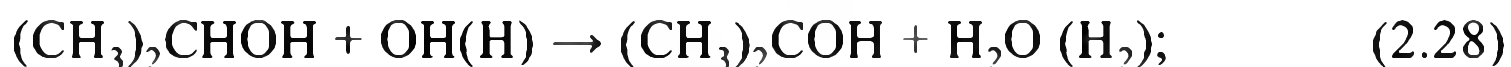
Расстояния между частицами находятся в обратно пропорциональном соотношении с величиной наблюдаемого спектрального сдвига [98]. Если полихромный свет может повышать скорость агрегации [99, 100], то воздействие лазером сопровождается фотомодификацией агрегатов [101]. Как правило, скорость агрегации и свойства формирующихся агрегатов зависят от метода синтеза наночастиц. Крупные агрегаты обычно имеют неплотную, дендритоподобную структуру и проявляют свойства фракталов.

Облучение флуоресцентной лампой (7 мВт/см^2) в течение 20 ч коллоидного серебра, полученного цитратным методом в системе $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4/\text{натрий цитрат/бис(п-сульфонатфенил)фенилфосфиндигидрат калия}$ сопровождается существенной модификацией формы наночастиц и формированием нанопризм [102]. В то же время использование лазера на ионах аргона ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$) в коллоидной системе на основе $\text{AgNO}_3/\text{этанол/ПВПр}$ является продуктивным для конструирования крупных агрегатов со структурой статистических фракталов длиной $\sim 5000 \text{ нм}$.

2.3. Радиационно-химическое восстановление

В реакциях радиационно-химического восстановления обычно используют γ -излучение (например, на источниках ^{60}Co). Процесс радиолиза осуществляется как в стационарных условиях (постоянный поток излучения), так и в переменных (прерывистый поток с паузами или импульсный, когда однократно в течение короткого времени дается высокая доза) [103]. Радиационно-химический выход для каждой системы зависит от большого числа физических и химических факторов (время и количество поглощенной энергии, концентрация реагирующих веществ, температура, массоперенос, pH среды и т.д.), которые меняются в ходе облучения. В общем случае радиационный выход – число активных частиц (молекул, ионов, радикалов и др.) на 100 эВ поглощенной объектом энергии – является функцией поглощенной дозы излучения. Начальный выход промежуточных продуктов радиолиза (электронов, ионов, возбужденных частиц) составляет величину порядка 10. Наблюдаемые значения радиационных выходов лежат в широком интервале от 10^{-6} до 10^8 частиц на 100 эВ [104]. Так, для активных частиц, возникающих при радиолизе воды, наибольший выход характерен для гидратированных электронов e^-_{aq} (2.6), OH^- (2.7), H^+ (2.6), для H , H_2 и H_2O_2 он составляет 0.6, 0.45 и 0.7 соответственно [105]. Образующиеся e^-_{aq} и атом водорода имеют высокие восстановительные потенциалы ($-2,9$ и $-2,3 \text{ В}$ соответственно), что позволяет, например, в водно-этанольной смеси восстанавливать ионы Cu^{2+} в тройном полиэлектролитном комплексе ПАК–ПЭИ– Cu^{2+} до металлической меди Cu^0 , в то время как в этой же системе в присутствии сильного химического восстановителя получают нанокompозит на основе Cu_2O [106].

Напротив, гидроксильный радикал обладает высокой окислительной способностью (1.9 В). Для того чтобы избежать протекания возможных побочных реакций с участием радикалов OH^\cdot , таких как окисление ионов металлов, реакции сшивания и деструкции макромолекул, в систему вводят органические добавки, в качестве которых часто используют спирты или соли органических кислот. В случае, например, использования изопропилового спирта или формиат-ионов в результате протекания реакций



инициированных действием на водный раствор ионизирующего излучения, в нем генерируются только восстановительные частицы – $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ или CO_2^- , восстановительные потенциалы которых равны –1,4 и –1,9 В соответственно [105].

Процесс радиолитического восстановления в конденсированной среде принято условно делить на три стадии [104]. Первая, физическая, стадия связана с образованием первичных промежуточных продуктов и достаточно быстра (короче $3 \cdot 10^{-16}$ с). Вторая, физико-химическая, стадия связана с пространственным распределением первичных промежуточных продуктов и гомогенизацией системы в результате процессов переноса (например, диффузии). В жидкостях умеренной вязкости она завершается за 10^{-8} – 10^{-7} с. При радиолитическом восстановлении, в отличие от фотолиза, распределение получаемых промежуточных частиц происходит равномернее и способствует синтезу более узкодисперсных по размеру частиц. Третья, химическая, стадия – это процессы химического превращения в объеме гомогенизированной системы. Продолжительность этой стадии определяется средним временем химических превращений и может быть сколь угодно большим. В газовой фазе вторая стадия обычно не проявляется из-за высокой скорости диффузии первичных продуктов радиолитического восстановления. Наоборот, в твердых телах (особенно при низких температурах), где скорость диффузии обычно мала, процесс радиолитического восстановления может задержаться на второй стадии.

2.3.1. Кинетика и механизм радиационно-индуцированного синтеза нанокмполитов

Использование импульсного γ -радиолитического восстановления в сочетании со спектрофотометрией позволило экспериментально на примере восстановления ионов серебра [105, 107], золота [105, 108] и меди [109] исследовать механизм и кинетические особенности начальных стадий образования металлических коллоидов в водных, водно-спиртовых и неводных растворах, основные принципы которых, имеют, по-видимому, общий характер. Одним из преимуществ радиолитического метода является гомогенное и мгновенное генерирование большого числа атомов в ходе облучения, что обеспечивает благоприятные условия для формирования практически монодисперсных частиц.

На ранних стадиях превращения вслед за быстрым одноэлектронным восстановлением ионов металлов происходит их диспропорционирование

с образованием простых атомных и ионных кластеров (Ag_2^+ , Ag_2 , Ag_4^{2+} , Ag_4^+ и др.), либо кластеров и интермедиатов (в случае образования медных коллоидов в присутствии формиат-ионов, CuCO_2 , Cu^+ , Cu^{2+}). Взаимодействуя друг с другом, эти образования формируют субколлоидные частицы, содержащие один–два десятка атомов (например, 8–16 атомов Ag с максимумом поглощения при 325 нм [110, 111], 10 атомов Pd с максимумом поглощения при 320 нм [105]). Эти процессы протекают за времена менее 1 с после γ -импульса. В ряде случаев субколлоидные формы (например, кластеры Ag [112], Pd [113]) в присутствии стабилизирующих полимеров могут быть устойчивы в течение нескольких дней.

Механизм трансформации восстанавливаемых ионов металлов в наночастицы на примере образования субколлоидных частиц [114] можно представить схемой 2.9 или в общем виде схемой 2.10.



Схема 2.9. Формирование субколлоидных частиц Cu

Генерирование активных частиц



Восстановление металла



Рост коллоидных частиц



Схема 2.10. Основные стадии формирования коллоидных частиц в радиационно-индуцированном синтезе

Возникновение металлического коллоида при γ -радиолизе сопровождается появлением узкой плазмонной полосы в спектре поглощения, характерной для частиц сферической формы с близким распределением по размерам и слабым взаимодействием с растворителем. Изменения электронного состояния от кластеров с атомно-молекулярными характеристиками до наночастиц хорошо прослеживаются в оптических спектрах. Индивидуальные узкие оптические полосы, свойственные кластерам различной сложности, переходят по мере увеличения размера кластера в широкие оптические полосы, характерные для квазиметаллических частиц, и далее в полосу поглощения плазмонов, отвечающую металлическому состоянию. Частицы $\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}$

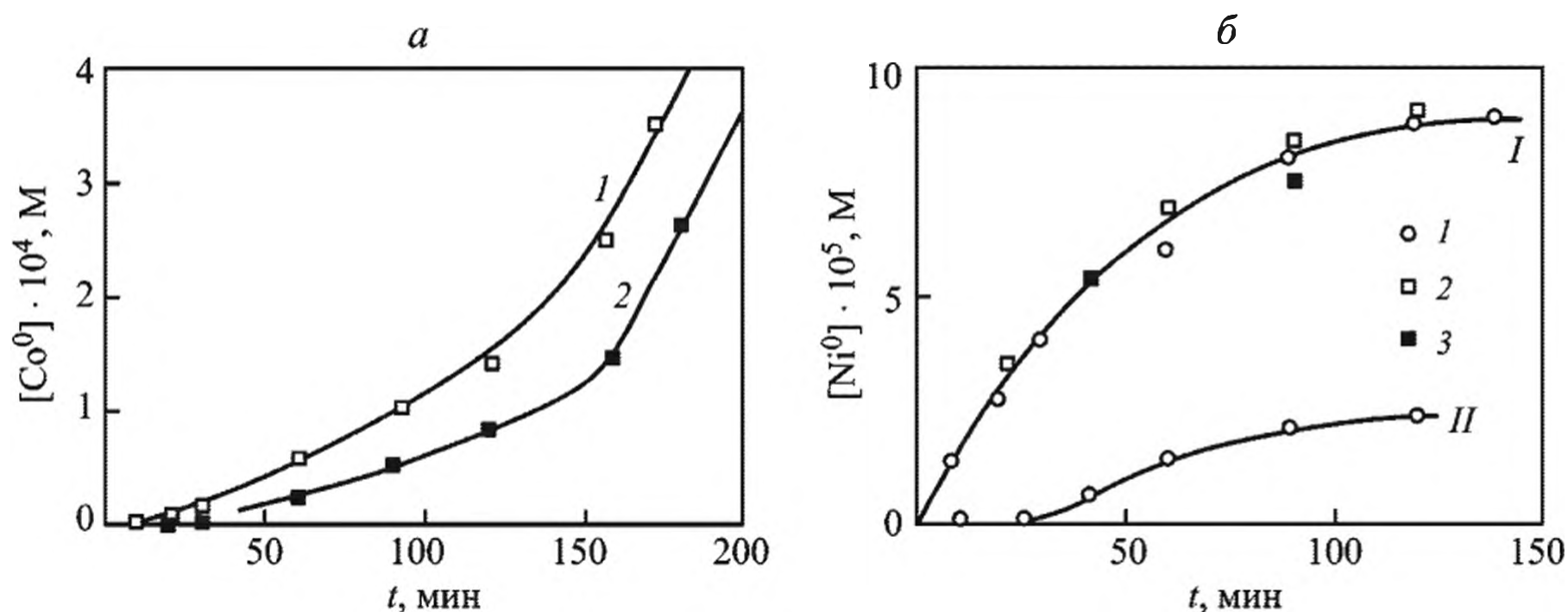


Рис. 2.6. Зависимость концентрации коллоидного кобальта (а) и коллоидного никеля (б) от продолжительности γ -облучения реакционного раствора

а. Растворы $Co(ClO_4)_2$ в концентрации $5 \cdot 10^{-3} M$ (1) и $1 \cdot 10^{-3} M$ (2) с добавками $HCOONa$ ($1 \cdot 10^{-2} M$) и полиакрилата ($1 \cdot 10^{-3} M$). Мощность поглощенной дозы – 1 кГр/ч; за 1 мин облучения образуется $4.4 \cdot 10^{-6} M$ e_{aq}^- и $5.6 \cdot 10^{-6} M$ CO_2

б. Растворы $Ni(ClO_4)_2$ в концентрации $1 \cdot 10^{-4} M$ с добавками полиэтиленимина (1), полиакрилата (2), поливинилового спирта (3), $HCOONa$ (I) или изопропилового спирта (II). Мощность поглощенной дозы – 0.5 кГр/ч; за 1 мин облучения образуется $2.2 \cdot 10^{-6} M$ e_{aq}^- и $2.8 \cdot 10^{-6} M$ CO_2

и Au_{55} уже проявляют выраженный поверхностный плазмонный резонанс, в то время как для кластеров из 8–13 атомов характерно атомно-молекулярное электронное состояние [105]. Свойства же частиц промежуточного размера близки к квазиметаллическим; по-видимому, именно они служат зародышами металлической фазы и обладают способностью к росту. Присутствие индифферентного электролита $NaClO_4$, а также ионов OH^- , SO_4^{2-} , $HCOO^-$ и др., которые склонны к специфической сорбции на металле, ускоряет процесс нуклеации серебра или другого металла.

Необычную кинетику восстановления демонстрируют ионы кобальта и никеля при γ -облучении деаэрированных $2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2} M$ растворов $Co(ClO_4)_2$ и $Ni(ClO_4)_2$, содержащих $HCOONa$. Началу образования металла предшествует индукционный период (рис. 2.6) и восстановление развивается в автокаталитическом режиме – появление зольей металла и увеличение их концентрации ускоряет процесс. Такое поведение восстановления ионов металлов объясняется соотношением восстановительных потенциалов их промежуточных форм окисления и восстановительных потенциалов возникающих органических радикалов: $(CH_3)_2COH$ в системе с изопропиловым спиртом и CO_2^- в присутствии формиат-ионов. Потенциалы пар $Ni^{2+}/Ni^0 = -2.2 V$ и $Co^{2+}/Co^0 = -2.33 V$ оказываются более отрицательными, чем для массивных металлов, а потенциалы Co^{2+}/Co^+ и Co^+/Co^0 равны -1.8 и $-2.9 V$ соответственно. Отсюда следует, что только гидратированный электрон ($-2.9 V$) способен эффективно восстанавливать ион Co^{2+} . Методом импульсного радиолиза было подтверждено протекание реакции ($k = 1.1 \cdot 10^{10} л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$) [105]:



2.3.2. Получение полимерных нанокомпозитов *in situ*

Начальные стадии реакций радиационно-химического восстановления ионов металлов должны проходить в анаэробных условиях. Для получения стабильных наночастиц и предотвращения коалесценции атомов радиационное восстановление проводят в присутствии стабилизирующих агентов, среди которых наиболее часто используются различные полимеры, такие как полиэтиленмин, поливинилсульфат [105], ПВХ [115], поли(N-винилкарбазол) [116], ПАН [117], дендримеры и др. Функциональные группы полимеров с высоким сродством к металлу обеспечивают закрепление молекулы на поверхности частицы, а полимерные цепи наряду с такими факторами, как электростатическое отталкивание и стерические препятствия, не дают частицам слипаться друг с другом.

Рассматриваемый метод получения нанокомпозитов *in situ* включает растворение и зачастую комплексообразование соли металла с полимером в водных, водно-спиртовых и неполярных средах и последующее восстановление иона металла при воздействии γ -облучения. Интересными являются подходы, когда процессы формирования наночастицы и полимерной матрицы совмещаются. Гамма-индуцированная полимеризация N-винилкарбазола, вернее даже, его сополимеризация, поскольку в систему добавляли и акриловую кислоту, и формирование наночастиц серебра, сульфида кадмия или гетерометаллических наночастиц сплавов $\text{Pd}_{50}\text{--Ag}_{50}$ и $\text{Pt}_{50}\text{--Ru}_{50}$ (такие нанокомпозиты обсуждаются более подробно ниже) происходили одновременно при воздействии γ -излучения дозой 30 кГр с мощностью дозы $1.0 \cdot 10^4$ Гр/ч [116]. По такому же способу получены нанокомпозиты Ag/полианилин со структурой ядро–оболочка. Водный раствор анилина, инициатора персульфата аммония и соли серебра облучали γ -лучами [118]. Восстановление соли серебра в водном анилине приводит к формированию наночастиц Ag, которые, в свою очередь, катализируют окисление анилина в полианилин.

Разновидностью метода *in situ* является получение гидрогелевых нанокомпозитов, при котором первоначально осуществляют гамма-радиационное сшивание полимерного геля, затем осуществляют набухание сшитого полимера солью металла и спиртовым (изопропиловым) водным раствором и восстановление иона металла. Нанокомпозиты серебра, стабилизированные в матрицах ПВХ/ацетат целлюлозы/желатина [119] и ПВПр/алгинат [120], были синтезированы с использованием γ -облучения дозой от 25–40 кГр. Функциональные группы полимерной системы –ОН, С=О и –NH действуют как темплаты для связывания иона металла и обеспечивают равномерное распределение формирующихся наночастиц в гидрогелевой матрице. Дополнительные преимущества метода радиолитического синтеза в этом случае заключаются в возможном сочетании в одном процессе полимеризации, сшивания и стерилизации гидрогеля (последнее важно, например, при использовании таких нанокомпозитов в качестве перевязочных материалов для ран², благодаря тому, что первичные радикалы ОН, взаимодействуя с молекулой гидрогеля, генерируют полимерные радикалы, за счет которых происходит сшивание

² Доза в 10 кГр обеспечивает достаточную стерилизацию таких материалов [121].

цепей. Степень сшивки хорошо контролируется дозой радиационного облучения.

Как и при других методах восстановления, в методе *in situ* можно осуществлять многопараметровый контроль за дисперсностью и формой частиц. Средний диаметр наночастиц Ag и их распределение повышались с увеличением концентрации прекурсора. Нагружение гидрогелевой системы ПВС/ацетат целлюлозы/желатина AgNO_3 с концентрацией 5, 10 и 20 ммоль приводило к образованию наночастиц со средними диаметрами 38.6, 56.8 и 60 нм соответственно [119].

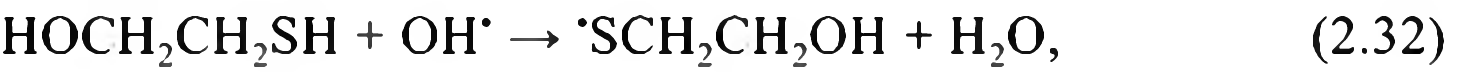
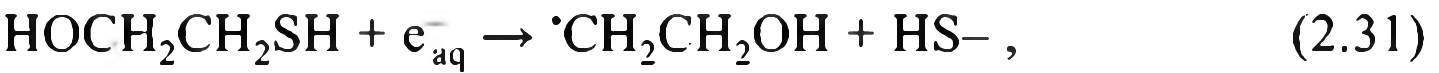
С целью получения механически прочных гидрогелевых нанокомпозитов развиваются подходы инкапсулирования наночастиц металлов в аэрогели с высокими прочностными характеристиками [122–124]. В частности, силикагелевые гидрогели получены реакциями основного катализа и сшивания с помощью диизоцианата [125]. Сшитый гидрогель промывается многократно (по 12 ч каждый раз) раствором соли металла и подвергается бомбардировке γ -излучением. Отметим, что введение наночастиц металла и использованные дозы облучения не оказывают нежелательного воздействия на механические свойства и химический состав композитного аэрогеля (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Механические свойства, величина удельной поверхности и средний диаметр пор SiO_2 аэрогельных композитов, сшитых диизоцианатами (50 мас.%). Концентрация металла – $3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, доза облучения – 7 кГр, ошибка эксперимента – $\pm 10\%$

Нагружение металла	Плотность, г/см ³	Разрывная нагрузка, кг	Модуль эластичности, МПа	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, нм
Au	0.56	19.15	77.35	164	19.6
Ag	0.58	16.07	62.80	164	19.6
Без металла	0.57	14.7	67	150	19.4

2.3.3. γ -Радиолиз в синтезе полупроводниковых наноматериалов

Радиационно-химический метод является одним из эффективных способов получения монодисперсных наночастиц халькогенидов металлов. Радиационно-индуцированное формирование наночастиц CdS, ZnS, PbS проводят обычно в присутствии тиольных соединений [126–130] и в целом процесс происходит по однотипному механизму [131]. Облучение раствора, содержащего полярный растворитель, приводит к образованию активных частиц (см. выше). Из них, например, гидратированный электрон, обладающий наиболее сильными восстановительными свойствами, взаимодействует с тиолами по следующей схеме:



с константами скоростей $k_1 = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $6.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и $< 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, соответственно.

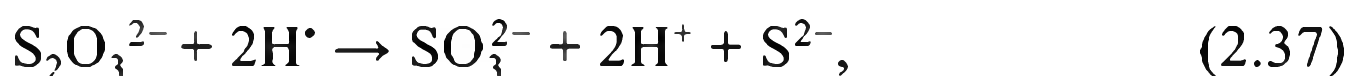
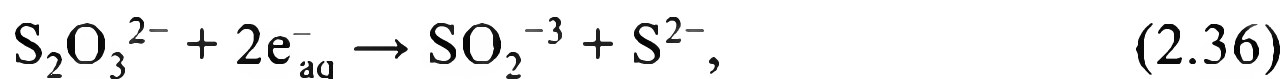
Мономерный сульфид образуется, когда ион Pb^{2+} реагирует с HS^- :



с последующей коалесценцией с формированием наночастицы с радиационным выходом $2.7 \cdot 10^{-7}$ мол. \cdot Дж $^{-1}$ [131]:



При использовании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в качестве сульфидирующего агента при получении нанокомпозита хитозан–ZnS и хитозан–ZnS:Mn $^{2+}$ [132] реакция восстановления $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ может протекать как с участием e_{aq}^- , так и с участием атомарного водорода:



Поглощенная доза и мощность облучения являются важными факторами управления размерами формирующихся наночастиц и в конечном итоге их оптическими свойствами. ZnS наночастицы синтезированы γ -облучением водного раствора, содержащего Zn^{2+} и тиол (RSH) [131]. При малых дозах облучения образуются монодисперсные ультрамалые частицы ZnS диаметром 1.5 нм с полосой поглощения 238 нм. При более высоких дозах формируются более крупные наночастицы с поглощением при $\lambda > 260$ нм.

Изменяя дозу облучения, можно регулировать не только размеры наночастиц, но, соответственно, и фотолюминесцентные свойства нанокомпозитов. Так, фотолюминесцентный пик в эмиссионном спектре хитозан–ZnS малозаметен при действии облучения дозой 5 кГр, но уже при дозе 10 кГр квантовый выход составляет 16.6%, а эмиссионный пик возникает при 442 и 584 нм. С увеличением дозы облучения размеры наночастиц растут и фотолюминесцентный эмиссионный пик претерпевает небольшой сдвиг в сторону красной части спектра. При дозе 20 кГр квантовый выход достигает 22.5%, а при дальнейшем увеличении дозы до 30 кГр выход начинает снижаться, что связывают с разрушением кристаллической структуры хитозана.

Следует отметить, что получаемые в ходе радиолиза нанокомпозиты рассматриваемого типа (квантовые точки в биосовместимой полимерной матрице), как правило, хорошо растворимы в воде. В сочетании с эффективными люминесцентными свойствами свойства таких материалов представляют значительный интерес для различных биомедицинских применений [133, 134]. CdS-полиамидаминовый дендример с терминальными амино- и карбоксильными группами, полученный из раствора CdCl_2 и полимера в присутствии тиосульфата натрия под воздействием ^{60}Co - γ -источника, апробирован для детекции аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах [130]. Способность к выявлению аскорбиновой кислоты в микромолярных концентрациях обусловлена эффективным тушением последней люминесценции нанокомпозитного биосенсора. При этом даже более чем 100-кратный концент-

рациональный избыток обычных интерферирующих агентов (таких как винная, мочева, лимонная, уксусная кислоты), не оказывал заметного эффекта на флюоресценцию нанокомпозита.

2.3.4. Синтез биметаллических нанокомпозитов

Метод радиолитического восстановления особенно привлекателен для получения гетерометаллических нанокомпозитов. Наночастицы, состоящие из двух или большего числа разных металлов, представляют особый интерес для создания материалов с новыми свойствами, поскольку на наноуровне можно получить интерметаллические соединения и сплавы, которые не образуются в случае компактных металлов. Радиационным восстановлением растворов солей получены наночастицы, включающие два [135–137] и три [138] металла. Общая стратегия получения таких нанокомпозитов аналогична рассмотренным выше и включает введение ионов металлов в раствор или суспензию матричного полимера и последующее восстановление γ -излучением. Химическое связывание ионов металлов с матрицей способствует выходу и гомогенному распределению наночастиц в объеме или на поверхности подложки, как это продемонстрировано в работе [136] в системе многослойные углеродные нанотрубки–сульфированный полианилин–сплав Fe–Pd наночастицы (схема 2.11). Отметим, что проводимость такого композита составляла $1.5 \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, что значительно превосходило проводимость СПАН ($2.46 \cdot 10^{-4} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$).

Преимущество радиолитического метода получения гетерометаллических нанокомпозитов состоит в том, что использование мощной дозы облучения позволяет проводить восстановление иона металла очень быстро, блокируя тем самым перенос электрона между металлами. Таким образом, возможно получать заданные структуры наночастиц ядро–оболочка или гомогенных сплавов. По данной стратегии удастся синтезировать нанокомпозитные сплавы, которые трудно получить из несмешивающихся металлов в блочном состоянии, например в случае Ag и Ni. Осуществлен успешный радиолитический синтез наночастиц сплава Ag–Ni различных стехиометрий и сплава $\text{Pd}_{0.5}\text{--Ni}_{0.5}$ при комнатной температуре [139]. В отличие от термодинамически устойчивой ядро–оболочка

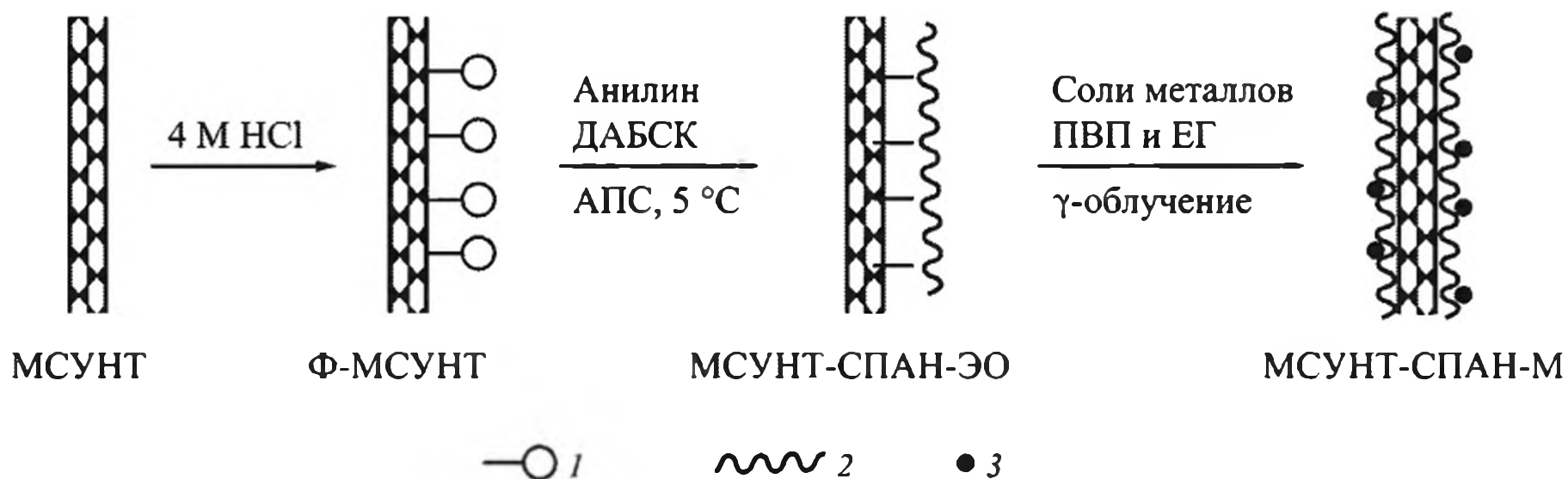


Схема 2.11. Схема получения нанокомпозита многослойные углеродные нанотрубки – сульфированный полианилин – сплав Fe–Pd

1 – COOH- ; 2 – сульфатированный ПАН (СПАН); 3 – наночастицы металлов; ДАБСК – 2,5-диаминобензол-сульфоновая кислота; Ф-МСУНТ – функционализированные COO- группами многослойные углеродные нанотрубки; АПС – персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

наночастиц Ag–Ni, при высоких дозах облучения (мощность дозы 3 Гр/с) формируется кинетически предпочтительная фаза – наносплав $\text{Ag}_{0.5}\text{--Ni}_{0.5}$ со средним диаметром частиц 5.8 нм и узким распределением [140].

Свойства формирующихся биметаллических наночастиц или наносплавов в значительной степени определяются их структурами, которые отличаются гораздо большей сложностью, чем структуры монометаллических частиц. Такие структуры включают ядро–оболочка и субкластерно-сегрегированные сплавы, упорядоченные или неравномерно смешанные наносплавы и др. Широкое разнообразие отличает и их формы: наряду со сферическими наночастицами в условиях радиолиза возможно формирование биметаллических наноструктур с высоким аспектным соотношением. Нитевидные нанокристаллические структуры длиной несколько микрон и диаметром от 3 до 20 нм получены радиационным восстановлением ионов Ag^+ и PtCl_6^{2-} в водном растворе и присутствии стабилизатора ПВС с различной степенью гидролиза [141]. Решающую роль при формировании нанопроволок играют мольное соотношение двух металлов и формирование металл-полимерных комплексов. Полагают, что наличие гидрофильных спиртовых и гидрофобных ацетатных групп ПВС способствует образованию мицелл при комплексообразовании ионов металлов, что также может оказывать влияние на анизотропию формирующихся структур в ходе радиолизного восстановления.

2.3.5. In situ радиолиз

Оригинальная возможность использования *in situ*, а не внешнего источника радиационного излучения, с одной стороны, и получение радиоактивных наночастиц, с другой, продемонстрирована на примере применения $\text{H}^{198}\text{AuCl}_4$ в качестве прекурсора для синтеза наночастиц Au в поли(этиленгликоле) [142]. Продукты радиолиза ПЭГ и H_2O , образующиеся при воздействии γ -энергии ^{198}Au (411 кэВ), вызывают восстановление иона металла с последующей стабилизацией ПЭГ по механизмам, аналогичным рассмотренным выше для случаев внешнего облучения. Отметим, что получаемые радиоактивные наночастицы обладают высокой энергией γ -излучения ($\tau_{1/2} = 2.69$ дней) и могут использоваться в различных *in vivo* и *in vitro* биомедицинских целях, тем более, что описываемый метод позволяет получать наночастицы с достаточно высокими концентрациями. Интересно, что *in situ* радиоактивность изотопа ^{198}Au оказалась эффективной и в синтезе биметаллических наночастиц Au–Pd со структурой ядро–оболочка [143], несмотря на существенно малые дозы радиации (0.01 мКи) по сравнению, например, с очень высокими мощностями дозы облучения до $9 \cdot 10^2$ Гр/ч при использовании для получения биметаллических наночастиц ^{60}Co γ -лучей [137].

2.4. Сонохимическое восстановление

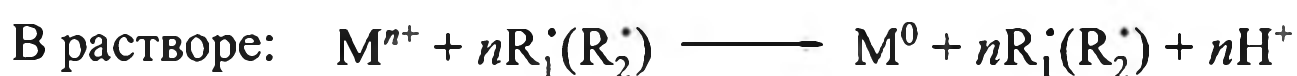
Сонохимия основана на явлении акустической кавитации, включающей формирование, рост и схлопывание пузырьков в жидкой среде. В результате практически адиабатического коллапса микропузырьков в объеме раствора локально развиваются очень высокие температура (> 5000 K), давление

(>20 МПа) и скорости охлаждения (>10⁷ К · с⁻¹) в окружении микрочастиц размером от 0.3 до 150 мкм в зависимости от частоты ультразвукового воздействия (5 мГц, 20 кГц соответственно) [144]. На границе раздела газ/жидкость формируются свободные радикалы, индуцирующие сонохимические реакции. При сонолизе воды и органических соединений (2-пропанол³, этиленгликоль, сурфактанты, полимерные молекулы и др.) образуются различные типы частиц и агентов восстановительного характера. Экстремальные условия, возникающие при воздействии ультразвуковой волны, широко используются для получения различных металлосодержащих наночастиц и нанокомпозитов [145–148]. Сонохимическое восстановление металлов включает в основном три стандартные стадии: формирование активных частиц; восстановление металла; рост частиц. Эти процессы могут протекать в различных областях: в газовой фазе в кавитационных пузырьках под воздействием высокой температуры и давления вода подвергается пиролизу с формированием радикалов Н[•] и ОН[•]; на поверхности раздела между пузырьками и раствором; в растворе (схема 2.12) [149].

Генерирование активных частиц



Восстановление металла



Рост коллоидных частиц



Схема 2.12. Основные стадии сонохимического восстановления

В силу низкой упругости паров солей восстановление в основном происходит на поверхности раздела пузырьки/раствор и в растворе. Важными факторами, влияющими на эффективность кавитации и физико-химические свойства продуктов, являются мощность и частота ультразвукового воздействия, температура исходного раствора, природа растворителя и т.д. Показано, что при сонохимическом восстановлении Au(III) в водном растворе, содержащем 1-пропанол, начальная скорость реакции в значительной степени зависит от частоты ультразвука [150]. Как видно из данных, приведенных на рис. 2.7, скорость восстановления уменьшается

³ Наиболее часто используемая органическая добавка в сонохимических реакциях как полярный растворитель с более низкими температурой кипения и величиной поверхностного натяжения, чем вода, но с более высокой упругостью паров для изменения параметров поверхности раздела газ/жидкость и увеличения выхода энергии.

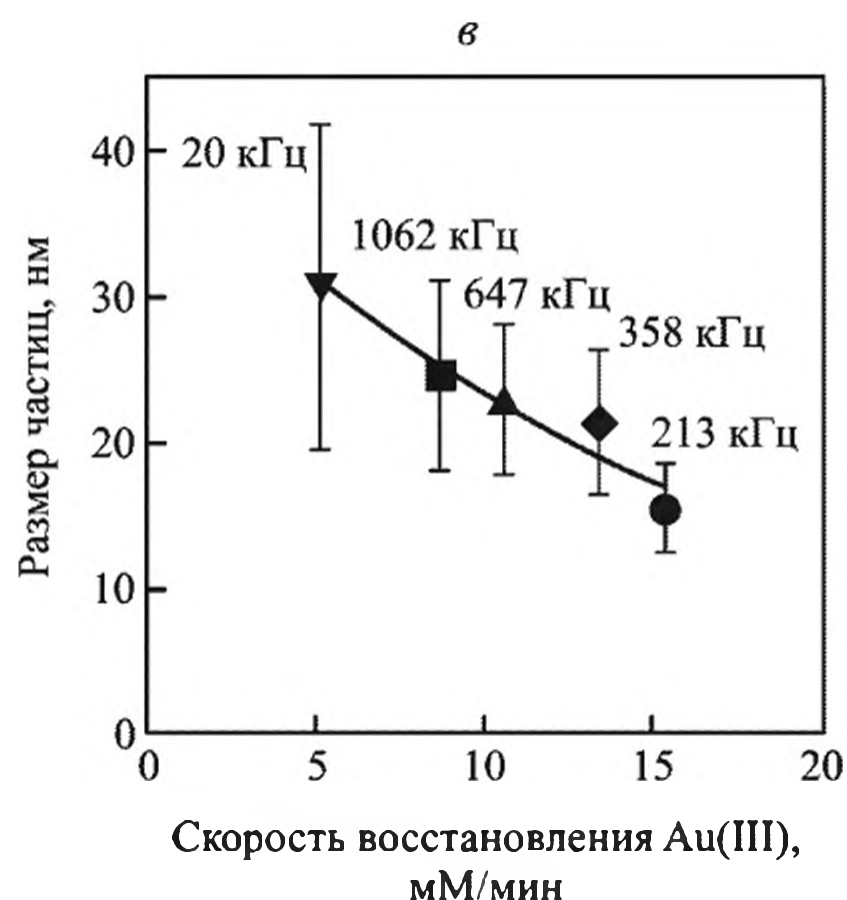
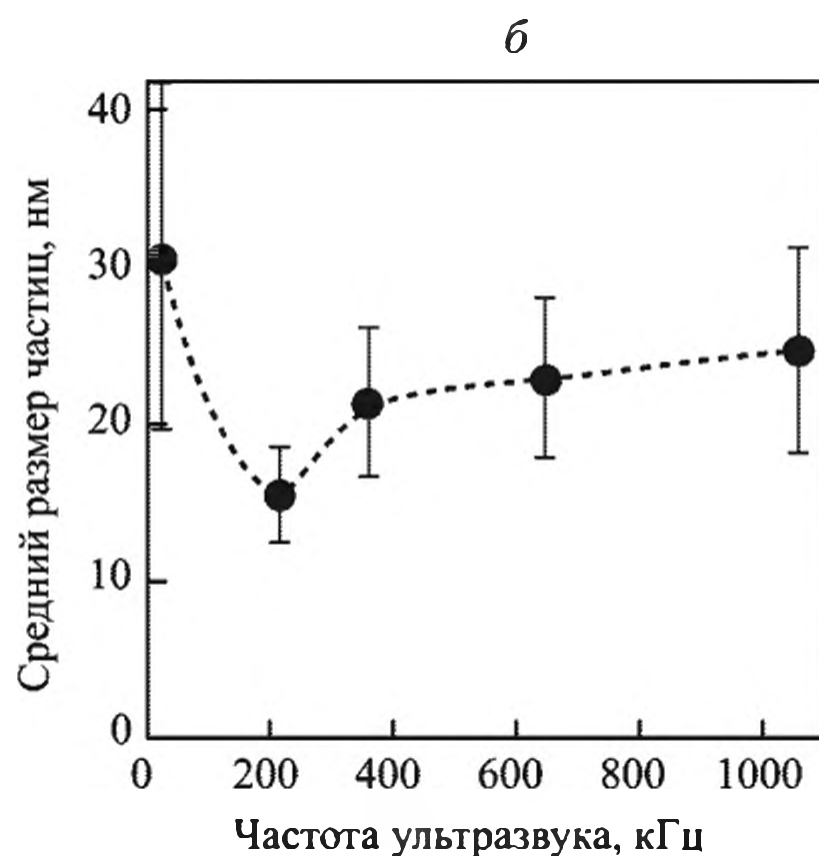
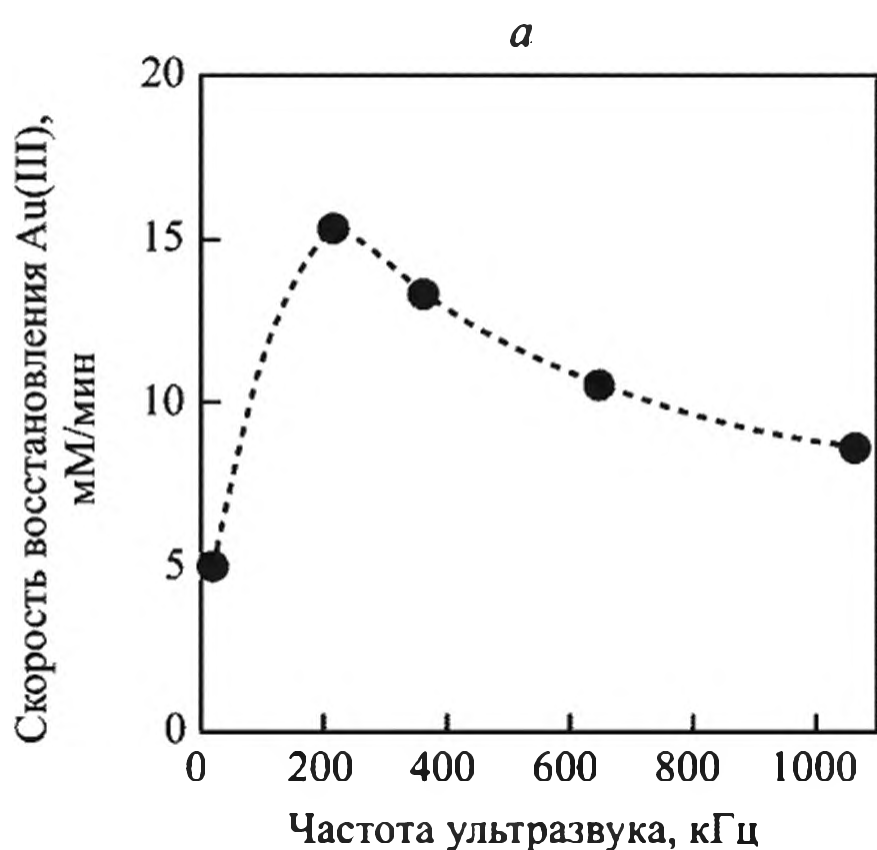


Рис. 2.7. Зависимость скорости восстановления Au(III) от частоты ультразвука (а, б) и средний размер формирующихся наночастиц Au как функция частоты ультразвука и скорости реакции восстановления Au(III) (в)

Условия эксперимента: Au(III) – 0.2 мМ; 1-пропанол – 20 мМ; Ag; мощность ультразвука – 0.1 Вт · мл⁻¹

с увеличением частоты ультразвука. Примечательным является тот факт, что размер формирующихся наночастиц Au преимущественно определяется скоростью реакции и практически не зависит от частоты ультразвукового поля. Это свидетельствует о том, что сонохимическая нуклеация и процессы роста кластеров металлов и наночастиц в незначительной степени испытывают влияние механических сил, формирующихся в ходе кавитации [147]. Хотя в случае частиц металлов Zn, Cr, Ni, и Mo с размерами от 5 до 10 мкм, при воздействии ультразвуком в 20 кГц наблюдали процессы агломерации/плавления и формирование перетяжек между частицами вследствие локального плавления, обусловленные высокими скоростями соударения между частицами при возникновении интенсивной ударной волны [151]. Более того, воздействия высокоинтенсивной (40 Вт · см⁻²) ультразвуковой волны той же частоты на заранее полученные цитрат-защищенные наночастицы Au со средним диаметром 25 ± 7 нм в течение 20 мин было достаточно, чтобы вызвать плавление наночастиц в зоне контактов и формирование гантелеобразных структур [152]. Исходя из сопоставления

величин толщины граничного слоя δ , тангенциальной скорости вблизи поверхности пузырька v_t и результирующего касательного напряжения Ψ , определяемых из выражений (2.40)–(2.42):

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}; \quad (2.40)$$

$$v_t = \frac{\omega\xi^2 R_0^4}{r^5} \Rightarrow \frac{\omega\xi^2}{R_0}; \quad (2.41)$$

$$\Psi = \eta \frac{\partial v_t}{\partial r} \approx \frac{\eta\omega\xi^2}{R_0\delta}, \quad (2.42)$$

где η и ρ – вязкость и плотность воды при комнатной температуре, соответственно; R_0 – равновесный радиус пузырька; ξ – амплитуда смещения; ω – частота ультразвуковой волны.

Показано, что величины тангенциальной скорости v_t и касательного напряжения Ψ для системы с использованием 200 кГц на 3–4 порядка ниже, чем при действии ультразвуковой волны с частотой 20 кГц. Это свидетельствует о том, что физические эффекты, вызванные ультразвуком, должны быть выражены более значительно в последнем случае, чем при частотах 200 кГц и более высоких. Заметим, что такие выводы хорошо согласуются с рассмотренными выше примерами отсутствия плавления наночастиц Au со средним диаметром 15–25 нм при ультразвуковой обработке в частотном диапазоне 213–1062 кГц [150].

Методология сонохимического синтеза успешно используется для получения и биметаллических систем. Морфологические структуры типа ядро–оболочка можно получать стратегией последовательного восстановления (например, в случае наноструктуры Pt–Rh [153]) или же одновременной обработкой в ультразвуковом поле раствора смеси ионов металлов (как продемонстрировано для Au и Ag [154, 155]). Решающую роль в формировании структуры ядро–оболочка играет скорость восстановления иона металла в условиях сонохимической реакции, а также природа стабилизирующей полимерной матрицы и образование комплекса полимер–ион металла.

Интенсивно исследуются подходы, сочетающие преимущества сонохимических реакций с другими методами. Комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковых колебаний и импульсных или стационарных электрических полей приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы плазменного (акустоплазменного) разряда. Соноплазменный метод представляет значительный интерес для синтеза функциональных наноматериалов, например на основе оксидов металлов [156–158]. Получаемые наночастицы обладают активированной поверхностью в результате действия на них интенсивного ультразвука и способны к эффективному адгезионному или адсорбционному взаимодействию с различными поверхностями, матрицами и т.д.

Достоинствами соноэлектрохимических способов являются ускорение массы переноса, очистка и дегазация поверхности электродов, увеличение скоростей реакций и т.д. Импульсный соноэлектрохимический метод, успешно использованный для получения наноструктурированных материалов,

основан на альтернантном воздействии звуковых и электрических импульсов на реакционную систему [159, 160]. Первоначально осуществлялось электроотложение металлических или полупроводниковых частиц, а затем ударной звуковой волной частицы удалялись с поверхности электрода. Таким способом получены высокодисперсные наночастицы Pd различной морфологии и размеров [161], Ag [162] и Cu [163] в присутствии ПВПр. Размеры наночастиц и их морфология хорошо контролируются варьированием условий реакции (табл. 2.8).

Таблица 2.8. Влияние значений параметров электроотложения на размеры частиц Cu [163]

Варьируемый параметр	Значение параметра	Размер частиц, нм
Плотность тока, мА/см ²	55	29±2
	70	24±4
	100	10±2
Время реакции, мин	10	23±2
	30	29±2
	60	38±4
Концентрация ПВПр, %	0.2	55±10
	1	33±2
	2	29±2
Температура, °С	15	17±3
	25	29±2
	50	62±5
Мощность ультразвука, Вт	35	29±2
	50	29±2
	76	29±2

Обращает на себя внимание, что во многих сонохимических реакциях в качестве стабилизирующего агента часто используется ПВПр. Более того, полагают, что наличие сдвиговых напряжений полимера в водном растворе может также инициировать сонохимическую реакцию в текучей среде [164]. Стабилизирующий механизм действия ПВПр основывается на специфике строения его молекулы с полярными функциональными группами, которые могут донировать неспаренные электроны с формированием координационной связи с ионом металла, а также после их восстановления и с кластерами и наночастицами металла, предотвращая их дальнейшую агрегацию, как показано в соноэлектрохимическом синтезе наночастиц Cu (схема 2.13) [163].

Многочисленными FTIR спектральными исследованиями [165–167] выявлено, что в области валентных колебательных мод карбонильной группы ПВПр 1665–1640 см⁻¹ наблюдается смещение в низкочастотную область, указывающее на взаимодействие С=О с поверхностью наночастиц. Полоса поглощения карбонильной группы в системе Pd(II)–ПВПр зависит от концентрации иона металла, т.е. от числа частиц в суспензии [168]. Изменение исходной концентрации Pd(II) от 0.66 · 10⁻³ моля до 2 · 10⁻³ М приводит к увеличению размера наночастиц Pd от 3–4 до 5–6 нм. Соответствующее

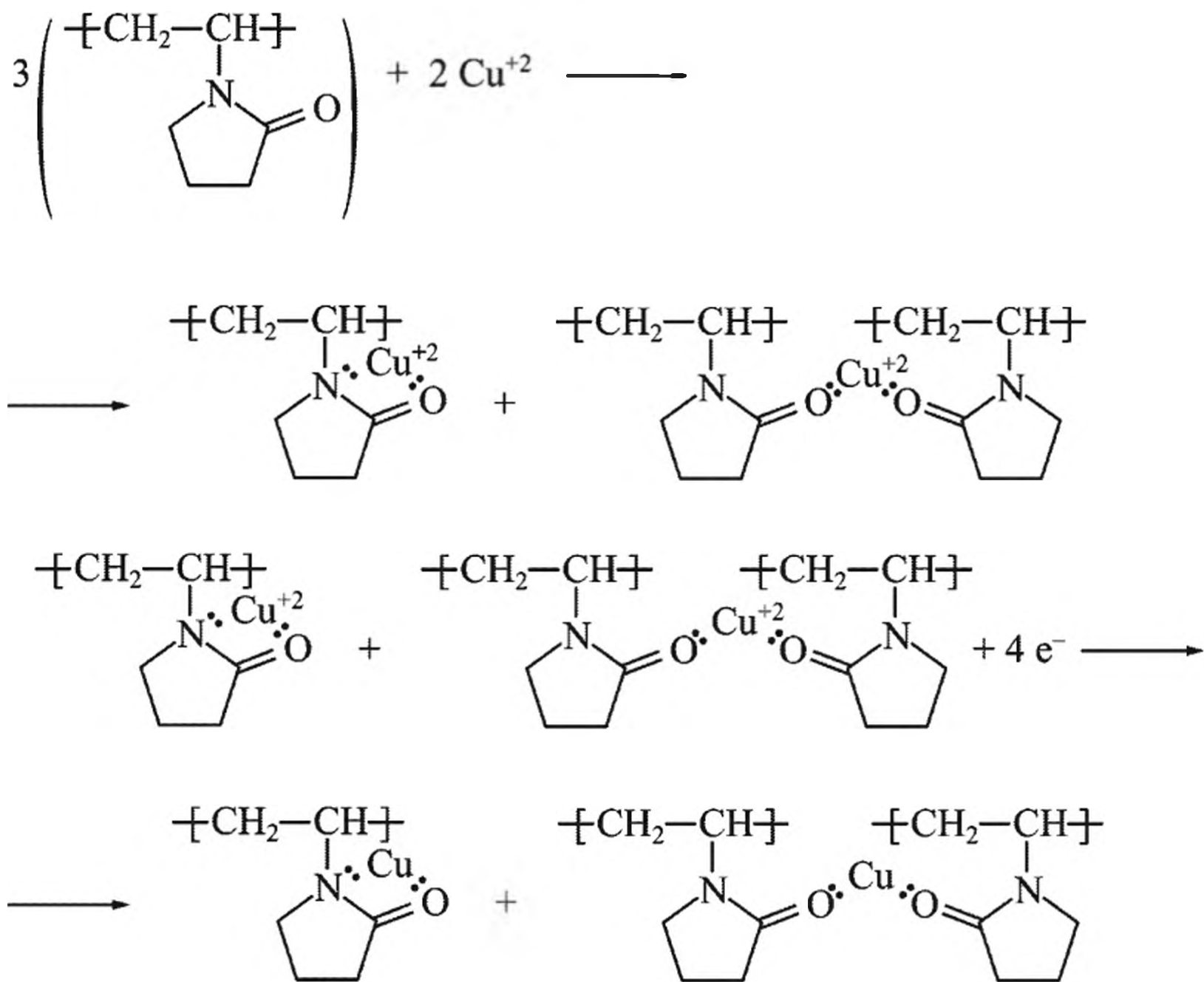


Схема 2.13. Комплексообразование ионов Cu^{2+} и наночастиц Cu с ПВПр

увеличение молярного соотношения $\text{Pd(II)}/\text{ПВПр}$ отражается в уменьшении числа наночастиц, а для максимальной величины $\text{Pd(II)}/\text{ПВПр}$ наблюдается максимальное число частиц и ПВПр оказывается неспособным покрывать каждую частицу (табл. 2.9).

Активной средой для осуществления сонохимических реакций являются ионные жидкости, такие как 1-*n*-алкил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид, 1-этил-2,3-диметилметилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид и др. [169, 170]. Нетрадиционный класс растворителей, имеющих в своем составе органические катионы типа имидазолия, пиридиния, пирролидония, четвертичного аммония, фосфония, сульфония и неорганический анион, привлекают внимание химической стабильностью при

Таблица 2.9. Характеристики нанокompозита $\text{Pd}/\text{ПВПр}$, полученного сонохимическим путем [168]

Концентрация $\text{Pd(II)} \cdot 10^3 \text{ M}$	Средний размер наночастиц, нм	Рассчитанное число частиц	Общая поверхность частиц, нм^2	$\text{ПВПр}/N_p$	$\text{ПВПр}/S_p$ (молекулы/ нм^2)
0.66	3.5	$0.26 \cdot 10^{18}$	$9.87 \cdot 10^{18}$	11.74	0.31
1.33	4.5	$0.24 \cdot 10^{18}$	$15.46 \cdot 10^{18}$	12.38	0.19
2.0	5.5	$0.19 \cdot 10^{18}$	$17.74 \cdot 10^{18}$	16.12	0.17
2.66	2.5	$2.84 \cdot 10^{18}$	$55.67 \cdot 10^{18}$	1.06	0.05

высоких температурах, низкой летучестью, малой токсичностью и низкой воспламеняемостью, т.е. в наибольшей степени соответствуют требованиям “зеленой” химии. Варьируя длину алкильной цепи, а также продолжительность ультразвукового воздействия, можно эффективно контролировать морфологию и размеры наночастиц, например получать ZnO в виде наностержней или наноллистов [171]. Следует отметить, что сонохимический синтез, как правило, приводит к продуктам с более низкой степенью кристалличности, чем стандартные методы нагрева. Поэтому иногда сонохимические реакции проводят при повышенных температурах. Так, увеличение температуры от комнатной до 40–100 °С при получении коллоидных наночастиц Mn_3O_4 способствует заметному улучшению кристалличности продукта [172], хотя в отсутствие ультразвукового воздействия формируются полностью аморфные коллоидные наночастицы (рис. 2.8).

Таким образом, сонохимический подход находит широкое применение благодаря низкой стоимости и эффективности процедуры использования ультразвуковой кавитации. С другой стороны, ударные волны и турбулентные потоки, возникающие как следствие множественных микропузырьковых коллапсов, заставляют наночастицы перемещаться со скоростями сотни метров в секунду и подвергаться неэластическому удару с изменением формы и кристалличности, т.е. ультразвуковой расплав неорганических материалов на наноуровне позволяет получать металлические структуры с различной морфологией и свойствами.

Сонохимические методы включают уникальные реакционные пути для создания различных типов композиционных материалов [150, 173–176]. Сонохимическая интеркаляция наночастиц Au в межслоевое пространство Na-монтморрилонита может служить общим подходом (см. главу 4 настоящей монографии) для синтеза термически стабильных нанокомпозитов

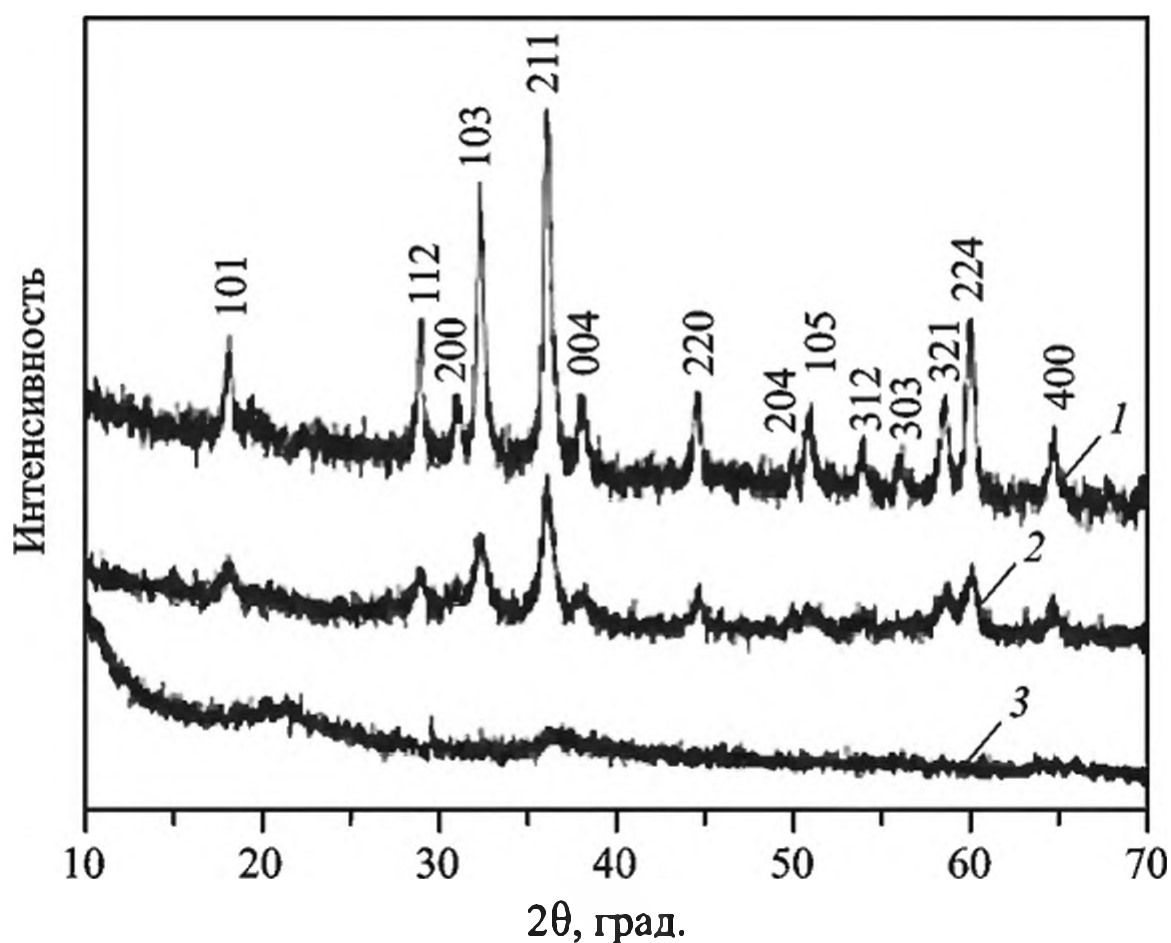


Рис. 2.8. Рентгеновские дифрактограммы образцов коллоидных наночастиц Mn_3O_4 , синтезированных при 100 °С (1), при комнатной температуре (2) и при комнатной температуре в отсутствие ультразвукового воздействия (3)

металл–глина с высокой диспергируемостью наночастиц металлов, в том числе и каталитически активных [177]. Важным преимуществом ультразвукового излучения является его мультифункциональный характер, проявляющийся в возможности осуществлять разнообразные процессы: диспергирование, эмульсификацию, органический синтез, полимеризацию. Сочетанием процессов диспергирования и полимеризации *in situ* получены нанокомпозиты полианилин/ Fe_3O_4 [178] и поли(н-бутилметакрилат)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [179]. В последнем случае инкапсулированная полимеризация, индуцированная ультразвуковым излучением (с частотой от $2 \cdot 10^4$ до 10^9 Гц) протекает с высокой конверсией в присутствии в системе сурфактанта натрий додецилсульфата, что свидетельствует о том, что радикалы, инициирующие эмульсионную полимеризацию бутилметакрилата, образуются при диссоциации сурфактанта.

В целом сонохимический метод получения нанокомпозитов может рассматриваться как один из наиболее экологически привлекательных и в этом отношении составлять альтернативу обычным синтетическим путям, таким как сольвотермальные и гидротермальные синтезы, процессы золь–гель, соосаждение, электрохимические и пиролитические способы. Большинство синтетических методов требуют высоких температур, вовлечения в процесс чувствительных к окислительным средам и температуре металлоорганических прекурсоров и зачастую агентов, загрязняющих окружающую среду [180].

2.5. Физическое и химическое осаждение из газовой фазы

Для получения металлополимерных нанокомпозитов широко используются различные варианты техники отложения из газовой фазы [4, 181, 182]. Их суть заключается в совместном или последовательном отложении металлических и органических компонентов и формировании наночастиц металлов в растущей композитной пленке. Активные атомы металлов при соударении с полимерной поверхностью могут диффундировать в объем полимерной матрицы, захватываться поверхностными дефектами, сталкиваться друг с другом, что приводит к агрегации и формированию кластерных частиц. Объемная доля металлических наночастиц в полимерной пленке может контролироваться соотношением скоростей отложения металлического и полимерного компонентов [183]. Рассмотрим некоторые способы получения нанокомпозитов с использованием таких подходов.

2.5.1. Плазмохимический синтез

В этом методе используют низкотемпературную (4000–10 000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разряда. Основные условия получения наночастиц этим методом – протекание реакции вдали от условий равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокая производительность. Благодаря этим пре-

имуществам плазменная технология находит широкое применение в получении наноструктурированных материалов [184, 185].

Метод плазменного осаждения – один из универсальных способов получения металлополимерных нанокомпозитов, основанный на распылении металлической мишени и одновременной полимеризации в плазме органических прекурсоров [5, 181, 186]. Такой подход позволяет получать однородное распределение наночастиц в полимерной матрице и варьировать степень наполнения в широких пределах. Наиболее часто для получения полимерной матрицы используются фторуглеродные [187], углеводородные [187–190], кремнийорганические [191, 192] прекурсоры. Методом плазменной полимеризации в одну стадию получены Ti- [189] и Pt- [190] углеводородные нанокомпозитные покрытия. Содержание, размер и распределение металлических кластеров зависит от параметров плазмохимического процесса и может регулироваться мощностью источника питания плазмы и скоростью потока мономера (рис. 2.9).

Среди плазма-опосредованных методов интересными являются подходы, основанные на использовании монодисперсных металлических кластеров, генерируемых в отдельных реакторах по механизму газовой агрегации в сочетании с фильтрацией по массе [193–196]. Формирование кластеров происходит в агрегационной камере при термическом испарении металла в поток газа-носителя (Ar или He) при повышенном (~ 100 Па) давлении. Атомы металла конденсируются на молекулах газа, и появляющиеся кластеры растут в ходе гомогенной нуклеации-конденсации и испарения атомов. Сформировавшиеся кластеры с потоком газа-носителя через выходное сопло переносятся к субстрату в реактор, где последовательно осуществляется отложение полимера в ходе плазменной полимеризации (рис. 2.10).

Интересно, что полученные по такой стратегии Pd кластерные структуры на ПММА обнаруживают заметно более высокую адгезию, чем металлические пленки, синтезированные термическим испарением [197]. Метод позволяет создавать как 3D-нанокомпозиты с однородным распределением наночастиц

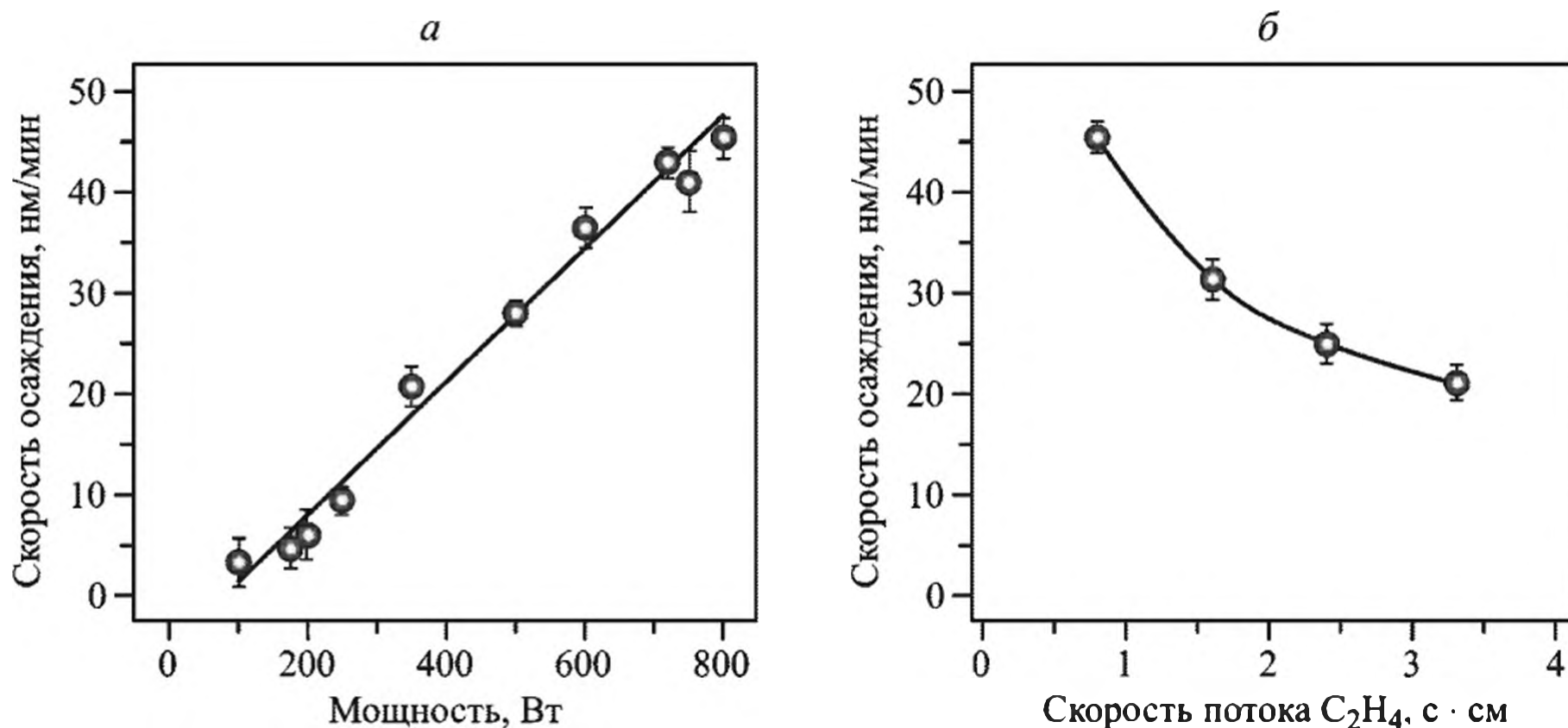


Рис. 2.9. Зависимость скорости отложения нанокомпозитной пленки Pt/CH₄ от мощности источника питания плазмы (а) и скорости газового потока этилена (б)

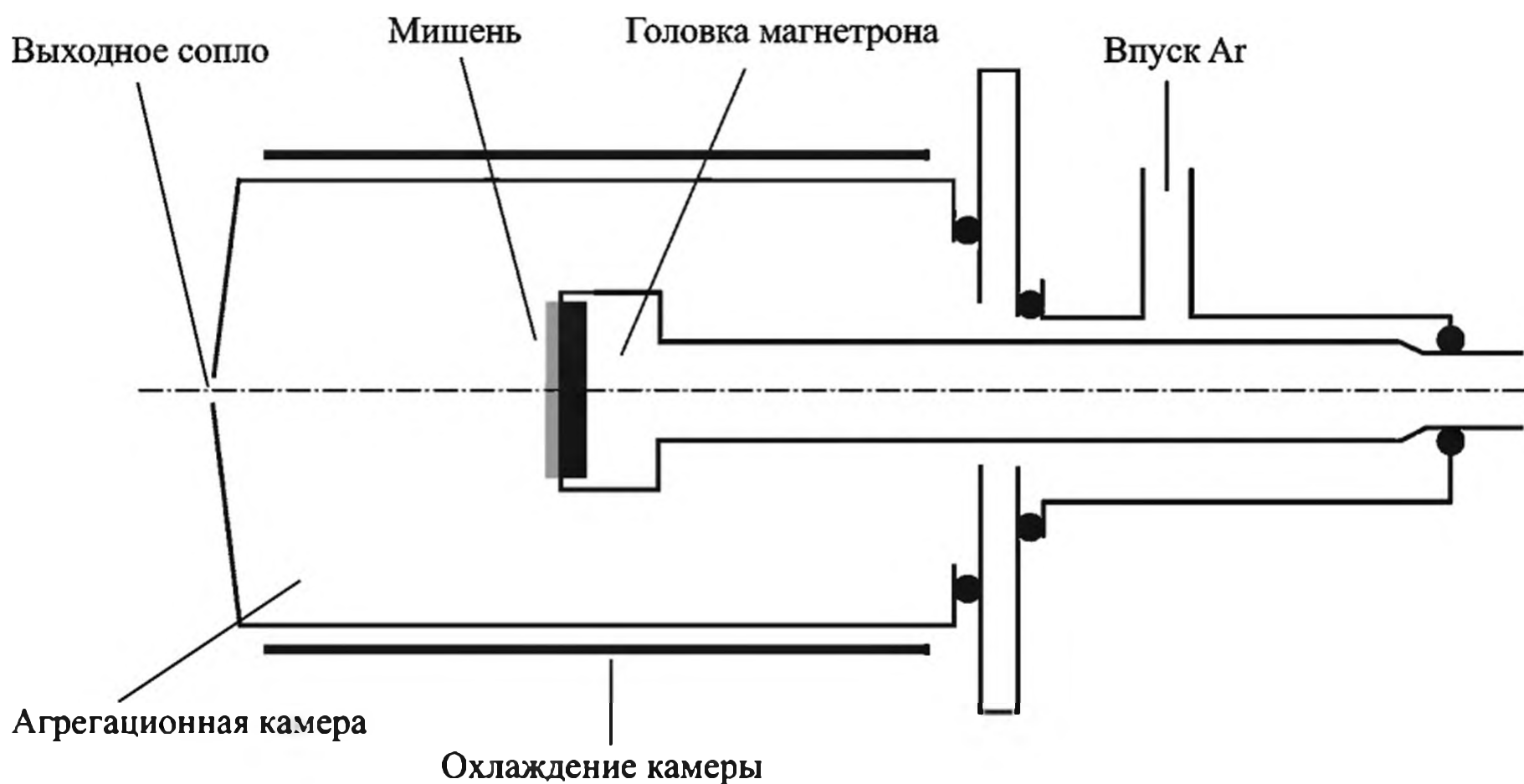


Рис. 2.10. Схематический вид реактора синтеза монодисперсных металлических кластеров методом термического испарения и газовой агрегации

в объеме полимерной матрицы, так и слоистые нанокомпозитные структуры. В последнем случае необходимые концентрации легко достигаются при варьировании времени отложения, в то время как для объемного осаждения важно, чтобы скорость отложения полимера была выше, чем скорость отложения кластеров, как продемонстрировано в системе $\text{Ag/SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ [196].

2.5.2. Методы испарения и распыления

Метод осаждения (отложения) из паровой фазы при создании металло-полимерных нанокомпозитов обычно сводится к испарению мономера и поликонденсации на субстрате, термическому раздроблению некоторых полимеров, например тефлона, и частичной рэполимсризации фрагментов на субстрате [4, 182, 198]. Совместным отложением благородных металлов и полимеров (найлон 6, ПТФЭ, ПММА) получены нанокомпозитные материалы с различным содержанием металла [183]. Характерным для осаждения из паровой фазы является увеличение размера частиц с увеличением содержания металла; в качестве дополнительного контролируемого параметра можно использовать температуру. Объемная доля металла в нанокомпозите практически линейно зависит от соотношения скоростей отложения металл/полимер (рис. 2.11).

По рассматриваемой методологии могут быть получены и нанокомпозитные пленки, содержащие биметаллические наночастицы. Методом соиспарения и соосаждения синтезированы наночастицы $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ [199] и $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ [200] в матрице тефлона. Составные компоненты формируемого нанокомпозита одновременно испаряли из отдельных мишеней в камере с остаточным давлением $2.4 \cdot 10^{-5}$ Па. Несмотря на сложный характер процессов, протекающих в таких системах (адсорбция и реэмиссия металлов, поверхностная диффузия и т.д.), коэффициенты конденсации могут достигать 60%,

а нанокompозитные пленки характеризуются гомогенным распределением частиц в матрице (рис. 2.12) в широком диапазоне их составов и объемного содержания. Нанодисперсная фаза имеет преимущественно структуру ядро–оболочка, вероятно, обусловленную значительной разницей коэффициентов конденсации, например между атомами меди и серебра.

Методы совместного и последовательного распыления и осаждения включают радиочастотное (RF) магнетронное распыление полимеров из полимерной мишени и катодное распыление металлической мишени с использованием источника энергии постоянного тока (DC). В ходе радиочастотного воздействия полимер наряду с фрагментацией подвергается сшивке, что может приводить к улучшению механических свойств получаемых нанокompозитных материалов. Наиболее часто используемые полимеры в этой технике – ПТФЭ и нейлон [201, 202]. Следует отметить, что такой подход особенно эффективен для получения сплавов биметаллических наночастиц на поверхности полимеров, как было продемонстрировано в случае нанокompозитов Au–Ag/ПТФЭ [199, 203], в то время как последовательные процессы отложения, как правило, приводят к формированию структур ядро–оболочка и в этом случае получение частиц в виде сплавов требует дополнительной обработки, например отжига [204] или лазер-индуцированного плавления [205]. Показана возможность использования мишеней как из отдельных металлов [206], так и из их сплавов [207]. Так, магнитный нанокompозит TiO_2/FeCo был получен одновременным DC распылением мишени из FeCo и TiO_2 –RF-магнетронным распылением [208] в одну стадию.

Интересный подход реализован при получении многослойного нанокompозитного материала на основе Ag-композита [209]: на поверхности нано-

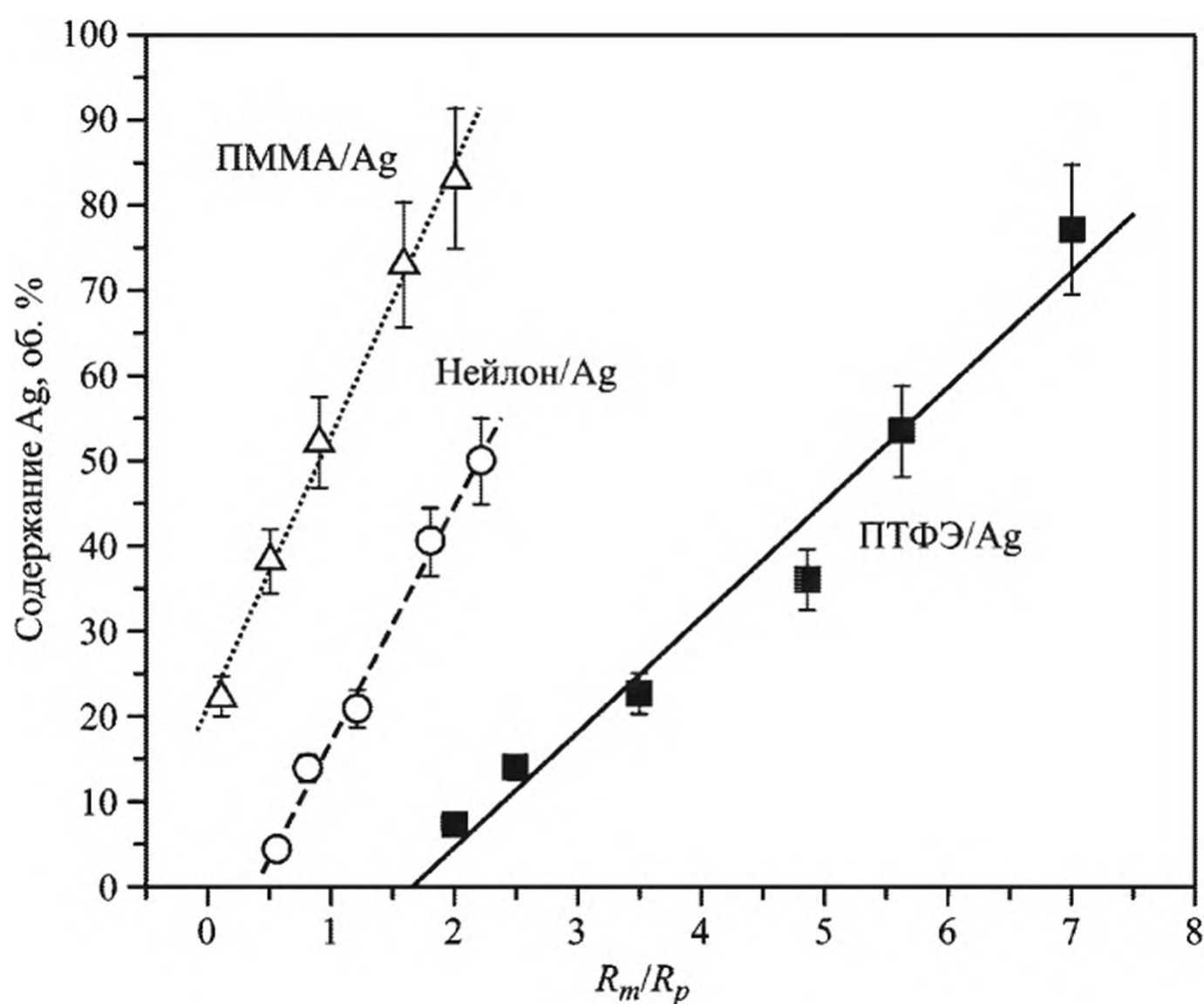


Рис. 2.11. Зависимость содержания Ag в нанокompозитах от соотношения скоростей отложения металл/полимер (R_m/R_p)

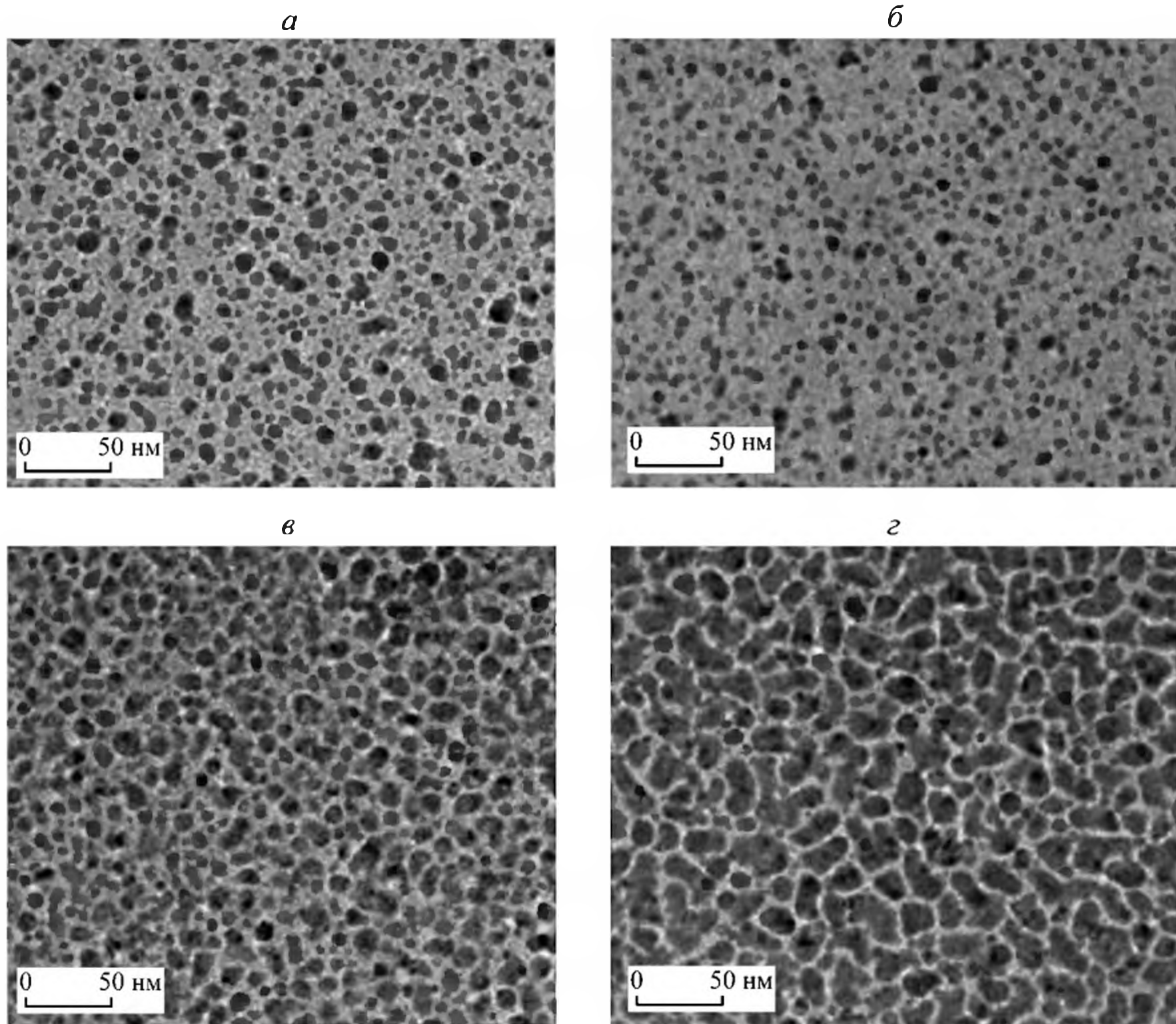


Рис. 2.12. ПЭМ микрофотографии биметаллических $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ /тефлон нанокompозитов с различным составом (x) и объемным содержанием (f) нанодисперсной фазы
 $a - x = 0.2, f = 17\%$; $б - x = 0.31, f = 17\%$; $в - x = 0.34, f = 42\%$; $г - x = 0.35, f = 54\%$

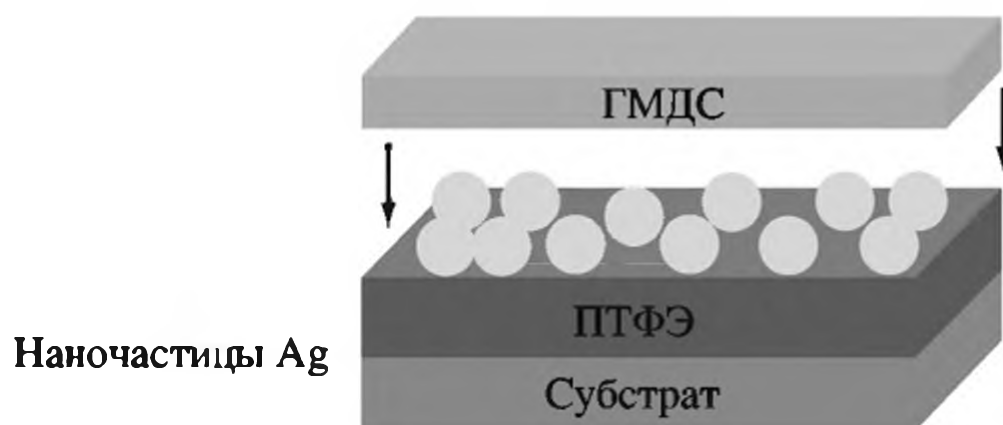


Рис. 2.13. Схематический вид многослойного нанокompозита ГМДС/Ag/ПТФЭ

Номинальная толщина слоя частиц Ag – 2 нм

частиц Ag двумерного ансамбля в тонкой пленке RF-напыленного ПТФЭ плазменной полимеризацией гексаметилдисилоксана (ГМДС) формировали гидрофильный полимерный слой, состав и толщину которого контролировали потоком O_2 в ходе полимеризации (рис. 2.13). Микроструктура и толщина плазма-полимеризованной полимерной пленки существенно влияли на свойства многослойного нанокompозитного материала, в частности на высвобождение серебра в виде ионов.

2.5.3. Лазерная абляция

Лазерная абляция твердых тел в жидкости все чаще используется для получения наночастиц [4, 210–212]. Метод заключается в том, что лазерный пучок фокусируется сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Наночастицы образуются вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом в процессе адиабатического расширения и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков меньше, чем в вакууме, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. Высокое давление паров жидкости при температуре мишени оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, функция распределения частиц по размерам может изменяться по мере облучения вследствие поглощения на длине волны лазерного излучения. Одним из преимуществ метода является то, что синтез металлических коллоидов может осуществляться в растворе в отсутствие химических реагентов, т.е. могут быть получены продукты высокой чистоты.

Лазерная абляция в присутствии сурфактантов и полимеров приводит к формированию нанокомпозитных материалов. На микроструктуру получаемых композитов оказывают существенное влияние параметры лазерного воздействия. Гранулярные магниторезистивные нанокомпозиты Co/ПТФЭ получены лазерной абляцией с использованием Nd-АИГ (алюмо-иттриевый гранат) лазера с длиной волны 355 нм [213]. Коллоиды наночастиц серебра, полученные в ходе лазерного излучения в водном растворе поливинилпирролидона, оказывались более стабильными, чем коллоидные растворы в воде [214]. Метод импульсной лазерной абляции позволяет проводить *in situ* функционализацию наночастиц прямым введением функционального агента в абляционную среду до лазерного излучения, тем самым способствуя одновременному генерированию наночастицы и ковалентному связыванию лиганда. Такой подход особенно важен для получения бионанокомпозитных материалов (см. главу 6) [215, 216]. *In situ* связывание лазер-генерированных наночастиц Au функциональными биомолекулами продемонстрировано в случае декстран-покрытых наночастиц, используемых в качестве биосенсора для лектинов [217]. Другой пример касается конъюгации наночастиц Au с термочувствительным сополимером поли(N-изопропилакриламид-со-акриламид) с терминальными тиольными группами в процессах лазерной абляции *in* и *ex situ* [218]. Несомненно, что в системах с термочувствительными биомолекулами необходимо учитывать деградирующее влияние на них лазерного воздействия [219].

Ведутся интенсивные теоретические исследования в области использования низкотемпературной плазмы в нанотехнологиях. Разработана теоретическая модель для оценки характерных размеров наноструктур, формирующихся на поверхности твердых тел при оплавлении в результате импульсного лазер-

ного воздействия [220]. Решение задачи Стефана для оплавления и кристаллизации поверхностного слоя совместно с применением теории образования кристаллических зародышей указывает на зависимость скорости охлаждения и характерных размеров зародышей от длительности и энергии импульса. При длительности 10^{-8} с и плотности энергии 4 Дж/см^2 расчет даст характерные размеры структур порядка межатомных расстояний ($5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), при длительности 10^{-6} с и энергии 6 Дж/см^2 характерный размер составляет $\sim 100 \text{ нм}$.

Заключение

Резюмируя, можно отметить, что классические растворные методы получения нанокompозитных материалов, такие как золь-гель синтеза (см. главу 3 настоящей монографии), гидротермальные способы и др., становятся все более дифференцированными, а препаративный арсенал все более обогащается инновационными подходами (микроволновая, лазерная, сонохимическая техника и т.д.). Например, наночастицы металлов, внедренные в диэлектрические нановолокна, получены в сэндвичеподобном микрореакторе сочетанием плазмы H_2 высокочастотной микроволновой мощности и высокой температуры субстрата [221]. Для создания неорганических *n-p*-гетеропереходов на основе GaN/InGaN 1D гетероструктур успешно использован метод плазма-опосредованной молекулярно-лучевой эпитаксии [222]. В аналогичного типа полупроводниковых структурах оболочку из TiO_2 формировали плазменным напылением на поверхности наностержней ZnO, предварительно полученных гидротермальным методом [223].

Тенденция развития, по-видимому, будет заключаться в комбинировании новых синтетических стратегий с формированием гибридных подходов с индивидуально адаптированной техникой для создания технологически важных наноструктурированных материалов.

Литература

1. Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 599.
2. Patzke G.R., Zhou Y., Kontic R., Conrad F. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2011. Vol. 50. P. 826.
3. Marozau I., Shkabko A., Dinescu G., Dobeli M., Lippert T., Logvinovich D., Mallepell M., Schneider C.W., Weidenkaff A., Wokaun A. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 5252.
4. Faupel F., Zaporozhchenko V., Strunskus T., Elbahri M. // Adv. Eng. Mater. 2010. Vol. 12, № 12. P. 1177M.
5. Heilmann A. // Polymer films with embedded metal nanoparticles. Berlin: Springer, 2003.
6. Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2011. Vol. 50. P. 11312.
7. Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M., Tsuji T. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 440.
8. Ванцев А.С., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435.
9. Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е. // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 60.

10. *Boxan Ю.И., Шкроб И.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 20. С. 24.
11. *Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E.* // J. Phys. D. 2001. Vol. 34. P. R55.
12. Microwave-enhanced chemistry / Eds H.M. Kingston, S.J. Haswell. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1997.
13. *Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T.* // Angew. Chem. 2007. Vol. 119. P. 471.
14. *Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M.* // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2888.
15. *Nadagouda M.N., Varma R.S.* // Crystal Growth & Design. 2008. Vol. 8, N 1. P. 291.
16. *Baruwati B., Polshettiwar V., Varma R.S.* // Green Chem. 2009. Vol. 11. P. 926.
17. *Nadagouda M.N., Varma R.S.* // Biomacromolecules. 2007. Vol. 8. P. 2762.
18. *Joseph S., Mathew B.* // J. Mol. Liquids. 2014. Vol. 197. P. 346.
19. *Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Tsuji T.* // Chem. Lett. 2003. Vol. 32. P. 1114.
20. *Baruwati B., Nadagouda M.N., Varma R.S.* // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 18399.
21. *Zhu X., Wang J., Zhang Z., Zhu J., Zhou S., Liu Z., Ming N.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, N 8. P. 2683.
22. *Guo L.T., Luo H.J., Gao J.Q., Guo L.Z., Yang J.F.* // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. P. 3011.
23. *Newalkar B.L., Komarneni S., Katsuki H.* // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 2347.
24. *Sutton W.* // Ceram. Bull. 1989. Vol. 68. P. 376.
25. *Li D., Komarneni S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 1510.
26. *Grisaru H., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Slifkin M.A., Weiss A.M., Rozenfeld Hachohen Y.* // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 4814.
27. *Grisaru H., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Slifkin M.A., Weiss A.M.* // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 7148.
28. *Zhu J., Palchik O., Chen S., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 7344.
29. *Grisaru H., Pol V.G., Gedanken A., Nowik I.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 2004. P. 1859.
30. *Hsin Y.-L., Lin C.-F., Liang Y.-C., Hwang K.C., Horng J.-C., Ho J.-a. A., Lin C.-C., Hwu J. R.* // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 2048.
31. *Hu B., Wang S.-B., Wang K., Zhang M., Yu S.-H.* J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 11169.
32. *Kappe C. O.* // Angew. Chem., Inter. Ed. 2004. Vol. 43 (46). P. 6250.
33. *Jacob D.S., Genish I., Klein L., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. B. Lett. 2006. Vol. 110. P. 17711.
34. *Yamauchi T., Tsukahara Y., Yamada K., Sakata T., Wada Y.* // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 75.
35. *Yamamoto T., Yin H., Wada Y., Kitamura T., Sakata T., Mori H., Yanagida S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77. P. 757.
36. *Sudeep P.K., Kamat P.V.* // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 5404.
37. *Tan S., Erol M., Attygalle A., Du H., Sukhishvili S.* // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 9836.
38. *Niidome Y., Nishioka K., Kawasaki H., Yamada S.* // Chem. Commun. 2003. P. 2376.
39. *Miranda O.R., Dollahon N.R., Ahmadi T.S.* // Cryst. Growth. Des. 2006. Vol. 6. P. 2747.
40. *Eustis S., Hsu H.-Y., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. No. 11. P. 4811.
41. *Kurihara K., Kizling J., Stenius P., Fendler J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 2574.
42. *Leontidis E., Kleitou K., Kyprianidou-Leodidou T., Bekiari V., Lianos P.* // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 3659.
43. *Gachard E., Remita H., Khatouri J., Keita B., Nadjo L., Belloni J.* // New J. Chem. 1998. Vol. 22. P. 1257.
44. *Kissner R., Welti G., Geier G.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. Vol. 10. P. 1773.

45. Le A.-T., Huу P.T., Huу T.Q., Cam P.D., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 7–8. С. 125.
46. Lala N.L., Ramaseshan R., Li B.J., Sundarrajan S., Barhate R.S., Liu Y.-J., Ramakrishna S. // Biotechnol. Bioeng. 2007. Vol. 97. P. 1357.
47. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Панова Л.Г. // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 84.
48. Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Федосов А.Е., Chidichimo G., De Filipo G. // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81, № 1. С. 95.
49. Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Кидикимо Дж., Де Фильпо Дж. // Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 5. С. 84.
50. Zhang Z., Zhang L., Wang S., Chen W., Lei Y. // Polymer. 2001. Vol. 42, N 19. P. 8315.
51. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites. Springer, 2010.
52. Lu Y., Mei Y., Schrinner M., Ballauff M., Moller M.W., Breu J. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 7676.
53. Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2002. Vol. 41. P. 1911.
54. Mandal S., Selvakannan P.R., Pasricha R., Sastry M. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 8440.
55. Yang L., Shen Y., Xie A., Liang J., Li S., Zhang Q. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. P. 4658.
56. Marin M.L., McGilvray K.L., Scaiano J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 16572.
57. Stamplecoskie K.G., Scaiano J.C. // Photochemistry & Photobiol. 2012. Vol. 88. P. 762.
58. Esumi K., Matsumoto T., Seto Y., Yoshimura T. // Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 284. P. 199.
59. Colley C.S., Grills D.C., Besley N.A., Jockusch S., Matousek P., Parker A.W., Towrie M., Turro N.J., Gill P.M.W., George M.W. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 14952.
60. Kapoor S., Mukherjee T. // Chem. Phys. Let. 2003. Vol. 370. P. 83.
61. Kometani N., Doi H., Asami K., Yonezawa Y. // Phys. Chem. B. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 5142.
62. Eustis S., Krylova G., Eremenko A., Smirnova N., Schill A.W., El-Sayed M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2005. Vol. 4. P. 154.
63. Jockusch S., Landis M.S., Freiermuth B., Turro N.J. // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 1619.
64. Gonzalez C.M., Liu Y., Scaiano J.C. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 11861.
65. McGilvray K.L., Decan M.R., Wang D., Scaiano J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 15980.
66. Zhu X., Wang B., Shi F., Nie J. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 14461.
67. Harada M., Katagiri E. // Langmuir. 2010. Vol. 26. P. 17896.
68. Harada M., Tamura N., Takenaka M. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 14081.
69. Harada M., Inada Y. // Langmuir. 2009. Vol. 25. P. 6049.
70. Kamat P.V. // Semiconductor nanoclusters: Physical, chemical and catalytic aspects / Ed. by P.V. Kamat, D. Miesel. Amsterdam. Elsevier Science, 1997. P. 237–259.
71. Riassetto D., Roussel F., Rapenne L., Roussel H., Coindeau S., Chaix O., Micoud F., Chatenet M., Langle M. // J. Exp. Nanosci. 2010. Vol. 5. P. 221.
72. Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M., Nath S., Pal T. // J. Nanopart. Res. 2003. Vol. 5. P. 577.
73. Scaiano J.C., Aliaga C., Maguire S., Wang D. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 12856.

74. *Marin M.L., McGilvray K.L., Scaiano J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 16572.*
75. *Ng Y.H., Ikeda S., Harada T., Sakata T., Mori H., Takaoka A., Matsumura M. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 6307.*
76. *Wang X., Yu J.C., Yip H.Y., Wu L., Wong P.K., Lai S.Y. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 2997.*
77. *Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid State Chem. 2004. Vol. 32. P. 33.*
78. *Hufschmidt D., Bahnemann D., Testa J.J., Emilio C.A., Litter M.I. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. Vol. 148. P. 223.*
79. *Miller R.D. // Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P. 1359.*
80. *Sakamoto M., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 2060.*
81. *Tamai T., Watanabe M., Hatanaka Y., Tsujiwaki H., Nishioka N., Matsukawa K. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 14203.*
82. *Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Курсанов А.В., Битюрин Н.М. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 61.*
83. *Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Курсанов А.В., Соустов Л.В., Битюрии Н.М. // ДАН. 2005. Т. 400, № 6. С. 779.*
84. *Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашиев П.С., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. С. 50.*
85. *Kohsuke M., Miura Y., Shironita S., Tomonari M., Mimura N., Yamashita H. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. Vol. 170B. P. 1319.*
86. *He P., Zhang M., Yang D., Yang J. // Surf. Rev. Let. 2006. Vol. 13. P. 51.*
87. *Yu K.P., Yu W.Y., Kuo M.C., Liou Y.C., Chien S.H. // Appl. Catal. B. 2008. Vol. 84. P. 112.*
88. *Kundu S., Mandal M., Ghosh S.K., Pal T. // J. Photochem. Photobiol. 2004. A. Vol. 162. P. 625.*
89. *Luo N., Mao L., Jiang L., Zhan J., Wu Z., Wu D. // Mater. Let. 2009. Vol. 63. P. 154.*
90. *Азарева Н.А., Александров А.П., Смирнова Л.А., Битюрин Н.М. // Перспективные материалы. 2009. С. 5.*
91. *Muniz-Miranda M. // J. Raman Spectrosc. 2004. Vol. 35. P. 839.*
92. *Vinci J.C., Bilski P., Kotek R., Chignell C. // Photochem. Photobiol. 2010. Vol. 86. P. 806.*
93. *He J., Ichinose I., Kunitake T., Nakao A. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 10005.*
94. *Kamat P.V. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7729.*
95. *El-Sayed M.A. // Acc. Chem. Res. 2001. Vol. 34. P. 257.*
96. *Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 3123.*
97. *Kimura K. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 11997.*
98. *Jin R.C., Cao Y., Hao E., Metraux G.S., Schatz G.C., Mirkin C.A. // Nature. 2003. Vol. 425. P. 487.*
99. *Karpov S.V., Slabko V.V., Chiganova G.A. // Colloid J. 2002. Vol. 64. P. 425.*
100. *Karpov S.V., Bas'ko A.L., Popov A.K., Slabko V.V. // Opt. Spectrosc. 2003. Vol. 95. P. 241.*
101. *Bragg W.D., Markel V.A., Kim W.T., Banerjee K., Young M.R., Zhu J.G., Armstrong R.L., Shalaeв V.M., Ying Z.C., Danilova Yu.E., Safonov V.P. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2001. Vol. 18. P. 698.*
102. *Popov A.K., Brummer J., Tanke R.S., Taft G., Loth M., Langlois R., Wruck A., Schmitz R. // Laser Phys. Let. 2006. Vol. 3, № 11. P. 546.*
103. *Ершов Б.Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1999. С. 1.*
104. *Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.*

105. Ершов Б.Г. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45, № 3. С. 20.
106. Зезин А.Б., Розачева В.Б., Валуева С.П., Никонорова Н.И., Зансохова М.Ф., Зезин А.А. // Рос. нанотехнологии. 2006. № 1. С. 191.
107. Henglein A., Gutierrez M., Janata E., Ershov B.G. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 11. P. 4598.
108. Henglein A., Meisel D. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 7392.
109. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // Radiat. Phys. Chem. 1992. Vol. 39. P. 123.
110. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. 339.
111. Ershov B.G., Sukhov N.L., Troitskii D.L. // Radiat. Phys. Chem. 1992. Vol. 39. P. 127.
112. Троицкий Д.А., Сухов Н.Л., Ершов Б.Г., Гордеев А.В. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 29. С. 218.
113. Michaelis M., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 4719.
114. Ershov B.G., Janata E., Michaelis M., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 8996.
115. Radosavljević A., Božanić D., Bibić N., Mitrić M., Kačarević-Popović Z., Nedeljko-
vić J. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125. P. 1244.
116. Kang Y.-O., Choi S.-H., Gopalan A., Lee K.-P., Kang H.-D., Song Y.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 100. P. 1809.
117. Choi S.-H., Choi M.S., Lee K.P., Kang H.D. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 2335.
118. Karim M.R., Lim K.T., Lee C.J., Bhuiyan M.T., Kim H.J., Park L.S., Lee M.S. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2007. Vol. 45 (24). P. 5741.
119. Abd El-Mohdy H.L. // J. Polym. Res. 2013. Vol. 20. P. 177.
120. Singh R., Singh D. // J. Mater. Sci. B. Mater. Med. 2012. Vol. 23. P. 2649.
121. Ajji Z., Othman I., Rosiak J.M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. Vol. 229. P. 375.
122. Leventis N., Sotiriou-Leventis C., Zhang G., Rawashdeh A.-M.M. // Nano Let. 2002. Vol. 2. P. 957.
123. Piccaluga G., Corrias A., Ennas G., Musinu A. Sol-gel preparation and characteriza-
tion of metal-silica and metal oxide-silica nanocomposites: Mater. sci. foundations.
trans. Tech. Publ., 2000.
124. Hund J.F., Bertino M.F., Zhang G., Sotiriou-Leventis C., Leventis N., Tokuhiro A.,
Farmer J. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 465.
125. Bertino M.F., Hund J.F., Zhang G., Sotiriou-Leventis C., Tokuhiro A.T., Leventis N. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. Vol. 30. P. 43.
126. Mostafavi M., Lin Y.P., Pernot P., Belloni J. // Radiat. Phys. Chem. 2000. Vol. 59. P. 49.
127. Souici A.H., Keghouche N., Delaire J.A., Remita H., Mostafavi M. // Chem. Phys. Let. 2006. Vol. 422. P. 25.
128. Pan A.L., Ma J.G., Yan X.Z., Zou B.S. // J. Phys.-Condens. Mat. 2004. Vol. 16. P. 3229.
129. Su H.L., Han J., Dong Q., Zhang D., Guo Q.X. // Nanotechnology. 2007. Vol. 19. P. 025601.
130. Ghosh S., Bhattacharya S.C., Saha A. // Anal. Bioanal. Chem. 2010. Vol. 397. P. 1573.
131. Souici A.H., Keghouche N., Delaire J.A., Remita H., Etcheberry A., Mostafavi M. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 8050.
132. Chang S.-Q., Kang B., Dai Y.-D., Zhang H.-X., Chen D. // Nanoscale Res. Let. 2011. Vol. 6. P. 591.
133. Michalet X., Pinaud F.F., Bentolila L.A., Tsay J.M., Doose S., Li J.J., Sundaresan G.,
Wu A.M., Gambhir S.S., Weiss S. // Science. 2005. Vol. 307. P. 538.

134. Ghosh S., Priyam A., Chatterjee A., Saha A. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 5952.
135. Melosh N.A., Boukai A., Diana F., Gerardot B., Badolato A., Pelroff P.M., Heath J.R. // Science. 2003. Vol. 300. P. 112.
136. Reddy K.R., Lee K.-P., Gopalan A.I., Kim M.S., Showkat A.M., Nho Y.C. // J. Polym. Sci.: Pt. A. Polym. Chem. 2006. Vol. 44. P. 3355.
137. Henglein A. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 2201.
138. Wan Q., Lin C.L., Yu X.B., Wang T.H. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 83. P. 124.
139. Zhang Z., Nenoff T.M., Leung K., Ferreira S.R., Huang J.Yu, Berry D.T., Provencio P.P., Stumpf R. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 14309.
140. Zhang Z., Nenoff T.M., Huang J.Y., Berry D.T., Provencio P.P. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 4. P. 1155.
141. Doudna C.M., Bertino M.F., Blum F.D., Tokuhiro A.T., Lahiri-Dey D., Chattopadhyay S., Terry J. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 2966.
142. Roy K., Lahiri S. // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 1063.
143. Roy K., Lahiri S. // Anal. Chem. 2008. Vol. 80. P. 7504.
144. Suslick K.S., Hammerton D.A., Cline R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 5641.
145. Suslick K.S., Choe S.B., Cichowlas A.A., Grinstaff M.W. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 414.
146. Dhas N.A., Raj C.P., Gedanken A. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1446.
147. Okitsu K., Yue A., Tanabe S., Matsumoto H., Yobiko Y., Yoo Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002. Vol. 75. P. 2289.
148. Caruso R.A., Ashokkumar M., Grieser F. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 7831.
149. Roucoux A., Schulz J., Patin H. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 3757.
150. Okitsu K., Ashokkumar M., Grieser F. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, N 44. P. 20673.
151. Prozorov T., Prozorov R., Suslick K.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 13890.
152. Radziuk D., Grigoriev D., Zhang W., Su D., Möhwald H., Shchukin D. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 1835.
153. Vinodgopal K., He Y., Ashokkumar M., Grieser F. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 3849.
154. Anandan S., Grieser F., Ashokkumar M. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 15102.
155. Mizukoshi Y., Takagi E., Okuno H., Maeda Y., Nagata Y. // Ultrason. Sonochem. 2001. Vol. 8. P. 1.
156. Булычев Н.А., Кустерев Э.В., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф. // Наука и технология в промышленности. 2011. № 4. С. 38.
157. Булычев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Кошелев К.К., Кошелева О.К., Сачков В.И., Чен С.Г. // Крат. сообщ. физ. 2012. № 7. С.39.
158. Абрамов В.О., Андриянов Ю.В., Кустерев Э.В., Шехтман А.В., Классен Н.В., Булычев Н.А. // Материаловедение. 2010. Т. 160. С. 8.
159. Reisse J., Caulier T., Deckerkheer C., Fabre O., Vandercammen J., Delplancke J.L., Winand R. // Ultrason. Sonochem. 1996. Vol. 3. P. S147.
160. Durant A., Delplancke J.L., Winand R., Reisse J. // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. P. 4257.
161. Qiu X.F., Xu J.Z., Zhu J.M., Zhu J.J., Xu S., Chen H.Y. // J. Mater. Res. 2003. Vol. 18. P. 1399.
162. Jiang L.P., Wang A.N., Zhao Y., Zhang J.R., Zhu J.J. // Inorg. Chem. Commun. 2004. Vol. 7. P. 506.

163. Haas I., Shanmugam S., Gedanken A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 16947.
164. Rae J., Ashokkumar M., Eulaerts O., Sonntag C.V., Reisse J., Grieser F. // Ultrason. Sonochem. 2005. Vol. 12. P. 325.
165. Cárdenas-Triviño G., Segura R.A., Reyes-Gasga J. // Colloid Polym. Sci. 2004. Vol. 282. P. 1206.
166. Szaraz I., Forsling W. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 3987.
167. Koo C.M., Ham H.T., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 681.
168. Nemamcha A., Rehspringer J.-L., Khatmi D. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 383.
169. Alammam T., Mudring A.-V. // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 3218.
170. Alammam T., Birkner A., Shekhah O., Mudring A.-V. // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 120. P. 109.
171. Alammam T., Mudring A.-V. // Chem. Sus. Chem. 2011. Vol. 4. P. 1796.
172. Lei S., Tang K., Fang Z., Zheng H. // Crystal Growth & Design. 2006. Vol. 6. N 8. P. 1757.
173. Zhang J., Du J., Han B., Liu Z., Jiang T., Zhang Z. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1116.
174. Abu-Much R., Gedanken A. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 10115.
175. Xu L., Jiang L.-P., Zhu J.-J. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 045605.
176. Teo B. M., Prescott S.W., Ashokkumar M., Grieser F. // Ultrason. Sonochem. 2008. Vol. 15. P. 89.
177. Belova V., Mo'hwald H., Shchukin D.G. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 9747.
178. Qiu G., Wang Q., Nie M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102. P. 2107.
179. Liao Y., Wang Q., Xia H. // Polym. Int. 2001. Vol. 50. P. 207.
180. Manickam S. Theoretical and experimental sonochemistry involving inorganic systems / Ed. by A.M. Pankaj. Heidelberg: Springer, 2011.
181. Biederman H. // Plasma polymer films. London: Imper. Coll. Press, 2004.
182. Biswas A., Marton Z., Kanzow J., Kruse J., Zaporajtchenko V., Faupel F., Strunskus T. // Nano Let. 2003. Vol. 3. P. 1.
183. Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporajtchenko V., Faupel F. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 3499.
184. Zheng J., Yang R., Xie L., Qu J., Liu Y., Li X. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1451.
185. Borrás A., Barranco A., Yubero F., Gonzalez-Elipe A.R. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 3518.
186. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. Berlin; Heidelberg: Springer, 2005.
187. Heilmann A., Werner J., Kelly M., Holloway B., Kay E. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 115. P. 365.
188. Laurent C., Kay E. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. P. 1717.
189. Choukourov A., Solar P., Polonskyi O., Hanus J., Drabik M., Kylian O., Pavlova E., Slavinska D., Biederman H. // Plasma Processes Polym. 2010. Vol. 7, P. 25.
190. Dilonardo E., Milella A., Palumbo F., Capitani G., d'Agostino R., Fracassi F. // Plasma Proces. Polym. 2010. Vol. 7. P. 51.
191. Fracasssi F., d'Agostino R., Palumbo F., Bellucci F., Monetta T. // Thin Solid. Films. 1995. Vol. 264. P. 40.
192. Biederman H., Martinu L. // Plasma deposition, treatment, and etching of polymers / Ed. by R. d'Agostin. San Diego, CA: Acad. Press, 1990. P. 269.
193. Drabik M., Choukourov A., Artemenko A., Matousek J., Polonskyi O., Solar P., Pesicka J., Lorincik J., Slavinska D., Biederman H. // Surf. & Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. S48.
194. Reinhard P.-G., Surraud E. // Introduction to cluster dynamics. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2004.

195. *Baker S.H., Thornton S.C., Edmonds K.W., Maher M.J., Norris C., Binns C. // Rev. Sci. Instrum. 2000. Vol. 71. P. 3178.*
196. *Peter T., Rehders S., Schürmann U., Strunskus T., Zaporajtchenko V., Faupel F. // J. Nanoparticle Res. 2013. Vol. 15. P. 1710.*
197. *Ravagnan L., Divitini G., Rebastil S., Marelli M., Piseri P., Milani P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 082002.*
198. *Kubono A., Okui N. // Prog. Polym. Sci. 1994. Vol. 19. P. 389.*
199. *Beyene H.T., Chakravadhanula V.S.K., Hanisch C., Elbahri M., Strunskus T., Zaporajtchenko V., Kienle L., Faupel F. // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 5865.*
200. *Beyene H.T., Chakravadhanula V.S.K., Hanisch C., Strunskus T., Zaporajtchenko V., Elbahri M., Faupel F. // Plasmonics. 2012. Vol. 7. P. 107.*
201. *Biederman H. // Vacuum. 2000. Vol. 59. P. 594.*
202. *Schürmann U., Takele H., Zaporajtchenko V., Faupel F. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 801.*
203. *Alissawi N., Zaporajtchenko V., Strunskus T., Kocabas I., Chakravadhanula V.S.K., Kienle L., Garbe-Schönberg D., Faupel F. // Gold Bull. 2013. Vol. 46. P. 3.*
204. *Baba K., Okuno T., Miyagi M. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. P. 437.*
205. *Schierhorn M., Liz-Marzan L.M. // Nano Lett. 2002. Vol. 2. P. 13.*
206. *Gonzalo G., Babonneau D., Afonso C.N., Barnes J.-P. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 5163.*
207. *Cottancin E., Lerme J., Gaudry M., Pellarin M., Vialle J.-L., Broyer M. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 5179.*
208. *Kulkarni A., Chakravadhanula V.S.K., Duppel V., Meyners D., Zaporajtchenko V., Strunskus T., Kienle L., Quandt E., Faupel F. // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 4638.*
209. *Alissawi N., Peter T., Strunskus T., Ebbert C., Grundmeier G., Faupel F. // J. Nanopart. Res. 2013. Vol. 15. P. 2080.*
210. *Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. // Тр. Ин-та общ. физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 60. С. 83.*
211. *Phuoc T.X., Soong Y., Chyu M.K. // Optics Lasers Eng. 2007. Vol. 45. P. 1099.*
212. *Кавецкая И.В., Волошина Т.В., Караванский В.А., Красовский В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, № 1. С. 53.*
213. *Kwong H.Y., Wong Y.W., Wong K.H. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 114303.*
214. *Tsuji T., Thang D.H., Okazaki Y., Nakanishi M., Tsuboi Y., Tsuji M. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 5224.*
215. *Barcikowski S., Devesa F., Moldenhauer K. // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 11. P. 1883.*
216. *Petersen S., Barcikowski S. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 1.*
217. *Besner S., Kabashin A.V., Winnik F.M., Meunier M. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 9526.*
218. *Salmaso S., Caliceti P., Amendola V., Meneghetti M., Magnusson J.P., Pasparakis G., Alexander C. // J. Mater. Chem. Vol. 19. P. 1608.*
219. *Takeda Y., Kondow T., Mafune F. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 2393.*
220. *Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6. P. 65.*
221. *Hu M.S., Chen H.L., Shen C.H., Hong L.S., Huang B.R., Chen K.H., Chen L.C. // Nature Mater. 2006. Vol. 5. P. 102.*
222. *Guo W., Zhang M., Banerjee A., Bhattacharya P. // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 3355.*
223. *Wang M.L., Huang C.G., Cao Y.G., Yu Q.J., Guo W., Liu Q.L., Liang J.K., Hong M.C. // Nanotechnol. 2009. Vol. 20. P. 285311.*

НАНОКОМПОЗИТЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ В ХОДЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ

Введение

Методы золь-гель химии (sol-gel или dip- и spin-on-glass process, spin-spray-coating, sol-gel glasses), нашедшие широкое применение во второй половине XX в.¹, являются одними из универсальнейших конденсационных способов получения наночастиц, стабилизированных оксидными неорганическими или полимерными матрицами. Особый интерес представляют материалы, получаемые комбинацией методов золь-гель химии с аэрозольными или спрей-процессами, сочетанием методов золь-гель синтеза с интеркаляционными. Сюда же относятся комбинации золь-гель процессов с различными типами термолиза, а также с подходами, используемыми природой для процессов биоминерализации, – так называемые новые аспекты интеграционной химии. Традиционная золь-гель концепция основывается на гидролизе и конденсации алкоксидов металлов и многих металлоидов, включая различные способы их модификации [2, 3]. Основные реакции протекают при невысоких температурах с использованием заранее приготовленных или параллельно синтезируемых полимеров и являются удобными препаративными методами для получения органо-неорганических нанокompозитов, сопоставимыми с промышленным силикат-интеркаляционным способом. Подбором соответствующих условий размеры формирующихся наночастиц в композите могут быть доведены до 10 нм.

Полимер-неорганические материалы отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью в сочетании с оптимальными свойствами теплопереноса и находят широкое практическое применение благодаря уникальным физическим и химическим свойствам: добавка наноразмерного неорганического компонента в полимерную матрицу улучшает механические свойства материала [4–7] и проницаемость полимеров [8]. Светочувствительные материалы используются в оптической, электронной промышленности, в печатных платах и фоторезисторах, как ключевые элементы в твердых покрытиях, упаковочных и кровных материалах, отличающихся хорошей прозрачностью [9–11]. Например, золь-гель методом получены различные типы нанокompозитов полимер/ TiO_2 с высоким показателем преломления [12]. Композиты такого типа применяются также в качестве хроматографических носителей, мембранных материалов, это новые классы пластиков для различных, включая аэрокосмические, использований. Контролируемые свойства поверхности таких коллоидных материалов –

¹ Отметим недавний обзор, посвященный 40-летию исследований в инновационной полимер-неорганической керамике, получаемой золь-гель методом [1].

одна из причин их широкого применения в фармацевтических, косметических, пищевых, биологических и медицинских областях. Нанокompозитные золь-гель материалы, совмещающие органическую и неорганическую фазы, – объекты новейших нанотехнологий, так как одновременно сочетают лучшие свойства оксидов металлов и полимеров либо биополимеров. Они используются в качестве разнообразных контактных линз, оптических волноводов, термостойких покрытий, запоминающих и печатающих устройств, химических фильтров, твердых электролитов, биосенсоров, полупроводников, катализаторов всевозможных реакций, печатной литографии, струйной печати, электроформования и др.

Введение неорганических наполнителей в полимеры по технологии “*in situ* – золь-гель процесс” позволяет получать гомогенные продукты постоянного химического состава, высокой чистоты и с хорошей воспроизводимостью. Гомогенность исходного раствора обеспечивает достаточный контроль за размерами и микроструктурой неорганического наполнителя в полимере [13]. В свою очередь, строгий контроль за наноструктурой органо/неорганических нанокompозитов – важнейший фактор формирования высокофункциональных самоорганизующихся материалов; хотя нанокompозиты, полученные этим методом, испытывают изменения структуры и морфологии в ходе термических превращений. Важно, что золь-гель метод является бессточным и экологически чистым.

Чтобы получить гибридные композиционные материалы как с ковалентной связью между полимером и неорганическим компонентом, так и без нее, были апробированы разнообразные органические полимеры, модифицирующие морфологию неорганических сеток. Особенно удобный путь – комбинирование неорганических (оксиды кремния, титана, алюминия, ванадия, молибдена и др.) прекурсоров для интеркалирования полимерной фазы [14] и полимерных сеток на молекулярном уровне. Для материалов или процессов их формирования в результате гелеобразования (перехода золя в гель) в системах, включающих полимер или его прекурсор, используют понятие “полимерный золь-гель синтез” [15–20]. Такой путь позволяет, с одной стороны, детально изучать механизм формирования наночастиц, регулировать их размеры, а с другой – конструировать класс новейших материалов, обладающих синергизмом свойств исходных компонентов: неорганическая фаза может захватывать внутрь своеобразной “ловушки” – оксидной сетки – не только наночастицы, но и мономеры или звенья полимеров. Межфазным взаимодействиям между неорганическим и полимерным компонентами в таких неравновесных самоорганизованных системах отводится ведущая роль. Нанометровые размеры строительных блоков (ими также могут быть кремниевые нанотрубки или листы, керамика типа слоистых силикатов, включая гетерометаллическую керамику и др.) придают композитам улучшенные свойства по сравнению с обычными микрокомпозитами, благодаря максимальной межфазной адгезии.

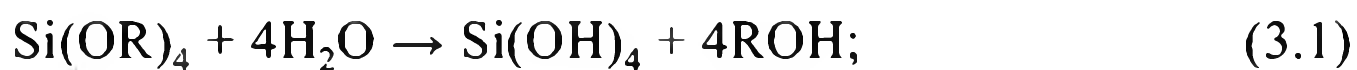
В настоящей главе мы попытаемся вкратце рассмотреть проблемы золь-гель химии с единых позиций, тем самым “наведя мосты” между “неорганическим” золь-гель синтезом наночастиц и органической полимерной фазой, тем или иным образом участвующей в формировании нанокompозита.

3.1. Общая характеристика золь-гель реакций

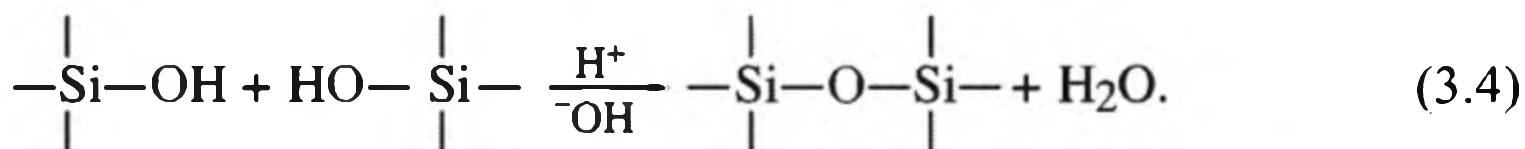
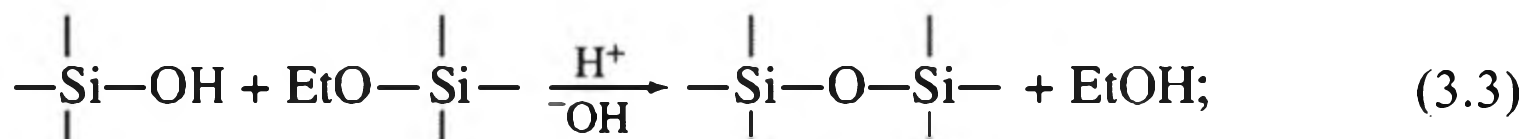
Золь-гель синтез включает следующие основные этапы: приготовление раствора → образование геля → сушка → термообработка (ксерогель).

При использовании в качестве исходных веществ соединений, не вносящих примеси в состав конечного продукта, метод позволяет исключить стадии промывки, что снижает экологическую нагрузку. Исходными веществами для этого служат алкоксиды металлов (в случае кремниевых производных – соли кремниевой кислоты, галогениды и алкоксисоединения кремния). Реакцию осуществляют в среде органических растворителей, чаще всего спиртов, а вода является реагентом, при добавлении которого происходит гидролиз $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, V, VO, Ta, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$, а также лантаниды; $R = C_nH_{2n+1}$; алкилароматические и непредельные лиганды), используют также хелатированные алкоксиды, реже соли металлов (хлориды, сульфаты, нитраты и т.п.). Химия золь-гель процесса базируется на реакциях полимеризации (поликонденсации) неорганических соединений. Они протекают по многостадийному механизму, при этом в первую очередь происходит гидроксилирование алкоксидов металлов или солей металлов через гидролиз алкоксигрупп или депротонизацию молекул координированной воды. Как только образовались гидроксигруппы, формируются разветвленные олигомеры или полимеры-зародыши, в которых ядром является металлоксоскаркас. Интермедиаты к тому же являются высокоактивными продуктами, вступающими за счет остаточных гидроксо- и алкоксигрупп в реакцию поликонденсации (соответственно олацию или оксолацию), которая и приводит к возникновению геля.

Кислотный гидролиз и последующую за ним конденсацию можно представить формальными схемами:

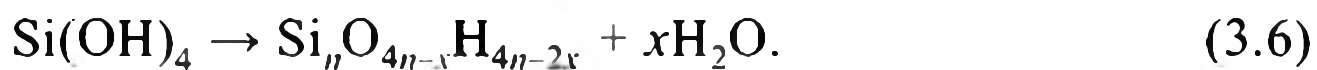


алкоксолоацию – выделение спирта (3.3) и оксолацию – выделение воды (3.4):

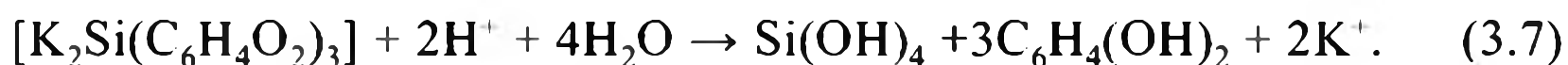


Золи кремниевой кислоты, стабилизированные щелочью, при 30 °С конденсируются в течение нескольких месяцев до частиц размером 5–10 нм [21]; повышение температуры ускоряет их рост.

Для отложения слоев кремнезема на различных поверхностях часто используют и хорошо изученную последовательность реакций:



Реакция (3.6) является основополагающей, она определяет последующие трансформации кремниевой кислоты. Реже в качестве прекурсоров применяют ее производные. Так, диссоциация катехолатного комплекса происходит практически мгновенно в области нейтральных pH:



Преимущество неорганического прекурсора (силиката натрия) заключается в том, что он более доступен (в том числе и по цене), а в результате его гидролиза в водной среде непосредственно формируется кремниевая кислота, в отличие, например, от гидролиза триэтоксисилана (ТЭОС) [22]. (Отметим, что золь-гель синтез, протекающий без добавления воды, называют негидролитическим золь-гель методом.)

Таким образом, золь-гель процесс включает полимеризацию гель-прекурсора (химически контролируемую конденсацию), чаще всего силикатов щелочных металлов, тетраметоксисилана (ТМОС) или ТЭОС, которые образуют силикагелевую структуру (“хозяин”) вокруг допанта (“гость”), заключенного как бы в специфическую клетку-ловушку. В гелях, как правило, продолжают реакции конденсации, переосаждения мономерных и олигомерных молекул, структурные переходы между твердой и жидкой фазами. Гелеобразование представляет собой “спекание” соседних частиц кремнезема. Повышение концентрации прекурсоров и pH реакции ускоряют конденсацию.

Для получения порошковой или пленочной керамики через ряд последовательных стадий проводят сушку и консолидацию (рис. 3.1) [23].

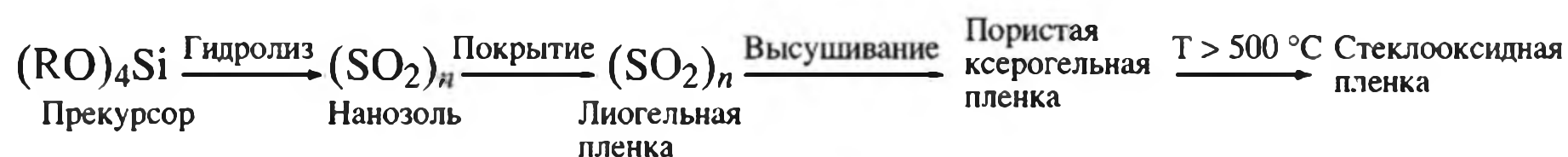


Рис. 3.1. Золь-гель процесс получения покрытий SiO_2

Изучение конденсации кремниевой кислоты имеет давнюю историю и связано не только с получением наноконпозитных материалов на основе кремнезема, но и с проблемами биоинспирирования и биомиметики (см. главу 6). Первой стадией конденсации кремниевой кислоты является образование олигомерных частиц небольшого размера со связями $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, затем происходит их связывание за счет таких же связей в разветвленные цепочки с последующим уплотнением в гель и жесткий каркас. При низких значениях pH рост частиц определяется агрегацией тетраэдров, конденсация до степени около 300 происходит за счет одной $\text{Si}-\text{OH}$ -связи, после чего рост частиц осуществляется “созреванием по Оствальду” за счет растворения мелких частиц и укрупнения более крупных до размеров 2–4 нм [24]. Из полимеризующихся разветвленных олигомеров формируется огромная трехмерная макромолекула – своеобразный кластер [25], сосуществующий вместе с золем. Управление процессами гелеобразования алкоксисоединений кремния и основные методы контроля за ними рассмотрены в работе [26].

На заключительной стадии важными являются удаление растворителя (как правило, этанола) при 70 °C, аэрозольная сушка при температуре 350–500 °C (преимущественно 400 °C). Время пребывания в зоне нагрева

составляет несколько секунд, что предотвращает разложение органической составляющей продукта. Его кальцинацию осуществляют при 350–700 °С в течение нескольких часов на воздухе. Получение керамических компонентов спеканием по порошковой технологии (смешение с последующим сжатием – литье без плавления) приводит к образованию чистых оксидов металлов с высокой температурой плавления.

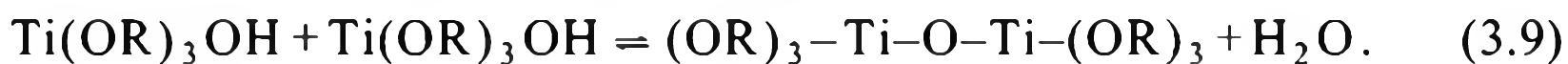
Подобным путем получают и несиликатную мезоструктурированную керамику, например анатазную и рутильную модификации TiO_2 [27]². Образование частиц происходит в результате реакций гидролиза и соконденсации следующим путем.

Гидролиз:



Конденсация двух Ti-OH групп происходит через оксолацию, а одной Ti-OH с Ti-OR алкоксолацию с образованием оксо-мостиков Ti-O-Ti по реакциям (3.9) и (3.10).

Оксолация (отщепление молекулы воды):



Алкоксолация (отщепление спиртовой молекулы спирта):



Однако эти стадии трудно идентифицируемы (см., например [29]). Реакционная способность алкоксидов M(OR)_4 увеличивается в ряду $\text{Si(OR)}_4 \ll \text{Sn(OR)}_4$, а $\text{Ti(OR)}_4 < \text{Zr(OR)}_4 < \text{Ce(OR)}_4$. Интересно, что в этом же ряду возрастают ионный радиус центрального атома (соответственно 0.04, 0.06, 0.064, 0.087 и 0.102 нм) и его координационное число, КЧ (4, 6, 6, 7, 8), а также степень его ненасыщенности – разность между КЧ и валентностью (0, 2, 2, 3 и 4). С увеличением КЧ центрального атома (Si, Ti, Zr) образование осадков наблюдается в течение более короткого времени для одинаковых лигандов. Однако первостепенное значение имеет соотношение $\gamma = \text{H}_2\text{O}/\text{M(OR)}_n$. В частности, в случае VO(OPr)_3 однородный прозрачный гель с алкоксидной полимерной сеткой в *n*-пропанолс достигается при $\gamma = 3$, а при $\gamma > 100$ образующийся гель имеет структуру, не способную формировать соединения включения. Специально исследована кинетика роста наночастиц TiO_2 при высоких соотношениях воды к алкоксиду титана [30]. При гидролизе алкогелятов в качестве промежуточных форм могут образовываться оксоалкоголяты металлов, в том числе и полиядерного типа $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OR})_{4x-2y}$, многие из которых достаточно хорошо охарактеризованы. В итоге формирование твердой фазы монодисперсного порошка TiO_2 происходит через ряд последовательных стадий: гидролиз → конденсация → нуклеация → рост частиц. В традиционном золь-гель процессе формируются оксоолигомеры или полимеры (иногда со сравнительно высокой молекулярной массой), а также сетчатые полимеры. Скорее всего, рост частиц осуществляется по диффузионному механизму;

² Сложнее получают полиметаллоорганосилоксаны линейного строения $(\text{SiR}_2\text{-O-M})_n$, где $\text{M} = \text{Cu, Ni, Co, Mn}$; R – углеводородный радикал: гидролизом алкилтрихлорсилана, щелочным расщеплением образовавшегося полисилоксана с последующей обменной реакцией органо-силанолята с галогенидом металла (см., например, [28]).

коэффициент диффузии составляет величину порядка $10^{-9}\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Тем не менее сочетанием методов FTIR и малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что основная стадия гидролиза $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ протекает уже на самых ранних стадиях реакции (в течение первой секунды) и даже на этом временном участке происходит конденсация [31]. Силикатные и несиликатные прекурсоры, как правило, демонстрируют совершенно разную кинетику золь-гель конденсации. Константы скоростей таких реакций очень высоки. Один из удобных способов изучения подобных процессов – изучение кинетики образования Ti–O–C-связей методом ИК-спектроскопии (FTIR) в ходе реакции [32]. Площадь полосы поглощения соответствующей связи Ti–O–C в начальное время ($t = 0$) обозначена A_0 , а для времени реакции t (мин) – A_t . Тогда степень превращения Ti–O–C-связей p вычисляют по уравнению [33]

$$p = \left(1 - \frac{A_t}{A_0} \right) \cdot 100. \tag{3.11}$$

Наблюдается линейная зависимость $\ln p$ от $f(t)$ в соответствии с реакцией первого порядка. Кинетические константы при различной температуре и концентрации прекурсора в среде высококипящего растворителя “Squalane” энергии активации приведены в табл. 3.1. Эти данные сопоставимы с полученными в расплаве ПП.

Таблица 3.1. Экспериментальные константы скоростей реакций и энергии активации гидролиза $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ при его различной концентрации в среде “Squalane” [33] и разной температуре среды

Концентрация прекурсора, мас. %	$k, \text{мин}^{-1}$				Концентрация прекурсора, мас. %	$k, \text{мин}^{-1}$			
	180 °C	220 °C	250 °C	$E, \text{кДж моль}^{-1}$		180 °C	220 °C	250 °C	$E, \text{кДж моль}^{-1}$
100	0.29	0.50	0.83	47	20	0.07	0.37	0.75	66
10	0.10	0.61	0.91	65	30	0.06	0.28	0.87	79

Тепловые эффекты реакции гидролиза $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ в ROH ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}$) при различном соотношении в диапазоне $\gamma = 0.2\text{--}70$ возрастают до $\gamma \approx 1$ (среднее значение равно 19.3 кДж/моль) и далее практически не изменяются; другими словами, тепловой эффект соответствует реакции замещения одной алкоксильной группы. Существенное значение при этом имеют оптимизация условий процесса, использование катализаторов (в том числе и нуклеофильного типа NH_4F , трифторуксусной и даже полимерной кислот (например, полистиролсульфоновой), а также природа металла и его алкоксигруппы (так, скорость гидролиза $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ почти в 150 раз ниже скорости гидролиза $\text{Ti}(\text{OEt})_4$). Значительное влияние оказывает и наличие других лигандов в случае алкоксидов смешанного типа (особенно хелатных: β -дикетонатных, α - или β -гидроксоацидных, полиольных и др.) в соединениях типа $\text{Zr}(\text{OSiMe}_3)_2(\text{acac})_2$, нашедших применение и в процессах химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD). Важную роль играет также степень ассоциации алкоксидов (например, для $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_n, n = 2, 3$). Скорость гидролиза образующихся в процессе оксо- или алкоксокластерных структур

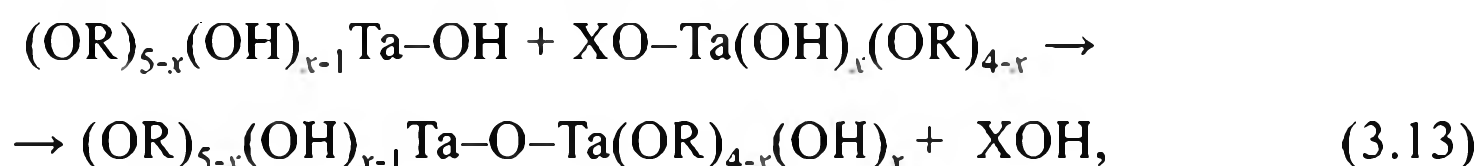
типа $\text{Ti}_{18}\text{O}_{22}(\text{OBu})_{26}(\text{асас})_2$ несравненно ниже скорости гидролиза исходных $\text{Ti}(\text{OR})_4$. Самостоятельный интерес представляет полтитаноксидный гель, формирующийся конденсацией тетралкоксидов титана в спиртовых средах – поли(титаноксид)гель, или $-(\text{TiO})_n-$. Это трехмерная набухающая в жидких средах взаимосвязанная сетка, проявляющая уникальные оптические свойства в силу УФ-индуцируемого обратимого восстановления $\text{Ti}(\text{IV}) \leftrightarrow \text{Ti}(\text{III})$. В настоящее время известно достаточно большое число способов получения оксидов металлов, например промышленно важного TiO_2 , тем не менее золь-гель процесс для этого представляется наиболее перспективным.

Как известно, золи – термодинамически нестабильные, непрерывно изменяющиеся системы с высокой свободной поверхностной энергией, которые могут существовать лишь в присутствии стабилизирующих агентов. Один из эффективных путей их стабилизации – электростатический, управляемый величиной рН системы. Стабилизация высококонцентрированных золь – трудная задача, так как при ее нарушении происходит неконтролируемая агрегация частиц. Известно несколько химических стратегий, которые могут быть использованы для стабилизации неорганического прекурсора в растворе и производства наноструктурированных материалов посредством аэрозольного процесса, в частности использование в качестве прекурсоров хлорпроизводных или комплексообразующих агентов (уксусной или хлористоводородной кислот), которые прочно связываются с поверхностью частиц SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 или Al_2O_3 [34]. Реакционная способность титаналкоксидов по отношению к воде очень высока, что также приводит к неконтролируемому образованию осадка, лимитирующего использование в золь-гель синтезе. Эти проблемы в значительной мере преодолеваются использованием органических лигандов типа ацетилацетона (AcAc), диолов, карбоновых кислот, действующих как бидентатные лиганды [35, 36]. Структурирующими агентами для многих из них служат ПЭО и его сополимеры, которые используются для формирования в продукте мезопор (в пределах 4–6 нм). Кристаллизация металлоксидных матриц осуществляется термической активацией, при этом могут проявляться интересные свойства, такие как фотокаталитическая активация TiO_2 (кристаллы анатаза), придание кислотности γ -оксиду алюминия и др. Для мезоструктурных пленок этих композитов обнаружена критическая нуклеация и температурный коллапс (например, для анатаза это 350 и 700 °C) [37].

Оксополимеры, синтезируемые по методу золь-гель синтеза, имеют ультратонкую пористую сетку с размером пор 1–10 нм, подобную структуре цеолитов; иногда их называют нанопериодическими (мезоструктурированными) материалами. Удельная поверхность таких оксополимеров изменяется от 130 до 1260 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в зависимости от условий синтеза. Особый интерес (в том числе и для катализа) представляют титансодержащие кремнеземные мезопористые молекулярные сита типа гексагонального MCM-41, Ti-MCM-41 и кубического MCM-48 материалов (обозначение корпорации “Mobil”). Значительный размер их пор (2–3 нм и более) предоставляет большие возможности модифицирования внутренней поверхности для регулирования гидрофобно-гидрофильных и кислотных свойств, дизайна каталитически активных центров. Режим стадии сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяет текстуру продукта: при длительной сушке на

воздухе из-за срастания частиц геля возможно образование грубодисперсных ксерогелей. Если же подобраны условия сушки, при которых действие капиллярных сил исключено, формируются высокодисперсные аэрогели – ксерогели со структурой мокрого геля, поры которого вместо удаленной жидкой фазы заполнены воздухом (в последние годы для этого часто применяют CO_2 в суперкритическом состоянии). На стадии термообработки завершается образование структуры и текстуры получаемого продукта, на свойства которого влияет также и атмосфера пиролиза – инертная, вакуум или окислительная (воздух)³. Отжиг материала также сопровождается множеством физико-химических процессов (деструкция органических фрагментов, перестройка структуры неорганического полимера, его кристаллизация, спекание).

Общая схема гидролиза и конденсации алкоксидов тантала подобна схеме формирования оксидов кремния, титана и ванадия и может быть сведена к следующему [45–47]:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{H}, \text{R}$.

В результате гидролиза $\text{Ta}(\text{OR})_5$ образуются нестабильные промежуточные гидроксиалкоксиды $\text{Ta}(\text{OH})_x(\text{OR})_{5-x}$, поликонденсация которых приводит к формированию сетки по реакциям оксолаации или алкоксолаации. Олеиновая кислота образует мицеллярную структуру, которая лимитирует дальнейший рост наночастиц Ta_2O_5 . Она действует как сурфактант и хелатирующий агент, трансформируя гексагональную форму Ta_2O_5 в орторомбическую при повышении температуры прокаливания от 700 до 750 °С. Обычно температура рекристаллизации орторомбического блочного Ta_2O_5 составляет 800–1000 °С. Уменьшение размера частиц фазы орторомбического Ta_2O_5 до наноразмерного понижает температуру фазового перехода до ≤ 750 °С. Такой высокодисперсный Ta_2O_5 может быть использован как активный наполнитель для полимерных матриц, а добавление ГЭМА (см. ниже) как отверждающего агента приводит к улучшению механических и диэлектрических свойств, термической стабильности.

Интересное направление золь-гель синтеза $\text{VO}(\text{OPr}^i)_3$ – получение многослойных (от 2 до 30) ванадийоксидных нанотрубок [48] с последующей

³ Золь-гель процесс с использованием высокопористого силикагеля в полярном растворителе может быть также применен и для микрокапсулирования различных больших молекул – таких, как красители, фотохромные флуоресцентные вещества, сцинтилляторы, порфирины, фталоцианины, ферменты, белки и др. (см. главу 6 настоящей монографии), заключенные в золь-гель матрицу, полученную при совместном гидролизе $\text{Si}(\text{OEt})_4$ – $\text{Zr}(\text{OBu})_4$, [38]. Методы их приготовления и структура сродни металлополимерным нанокомпозитам. В частности, в ксерогель внедряют [39, 40] MMA, в котором может быть также растворен органический краситель (периленового типа), и после термической или УФ-полимеризации получают соимпрегнированную композицию SiO_2 – ПММА – краситель. Другой вариант – топохимическое встраивание красителя внутрь кремнезема с нанометровой прецизионностью в радиальные позиции [41, 42]. Такие материалы часто называют органодопированными, или органоимодифицированными золь-гель материалами [43, 44].

гидротермальной реакцией, приводящей к образованию частиц диаметром от 15 до 150 нм.

Золь-гель процесс – удобный путь получения дисперсных керамических материалов, часто называемых керамерами. Органические группы, введенные в материалы на основе $R'_nSi(OR)_{4-n}$, могут выполнять две функции: модифицирующие ормосилы (ORMOSIL – ORganically MODified SILicates) и ормосилы, образующие сетку (ORMOCER– ORganically MODified CERamics). Гибридные пленки TiO_2 /ормосил эффективны для применения в фотонике [49].

Классификация методов золь-гель технологии должна учитывать не только структуру и источники для образующихся сеток, но и тип связывания [50] (табл. 3.2). Первую группу составляют материалы, в которых органические и неорганические компоненты связаны прочными химическими связями, вторую – материалы со слабыми физическими связями между компонентами (захватываются в соответствующие сетки). Важно, что многие из таких продуктов могут быть модифицированы не только на стадии формирования, но и на стадии последующих химических превращений композита известными способами.

Таблица 3.2. Классификация основных методов золь-гель технологии

Структура	Тип связи	Прекурсор
(1) Коллоид	Частицы, связанные силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями	Золи оксидов или гидрооксидов
(2) Металлоксидный полимер	Неорганические полимеры, связанные силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями	Гидролиз и конденсация алкоксидов металлов
(3) Карбоцепной полимер	Органические полимеры, связанные силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями	Ковалентные полимеры, широко используемые в органической химии
(4) Металлокомплексы	Ассоциаты, слабо связанные силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями	Концентрированные растворы металлокомплексов (например цитратный метод)
(5) Полимерные комплексы: – in situ полимеризующиеся комплексы; – растворы полимерных комплексов	Органические полимеры, связанные координационными связями, силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями	Полимеризация между α -гидроксикарбоновыми кислотами и полигидроксиспиртами в присутствии металлокомплексов (например, метод Печини) Координационный полимер (например ПВС и растворы солей металлов)

Керамику на основе оксидов называют белой керамикой, а на основе карбидов (SiC , B_4C , TiC , и др.) или нитридов (Si_3N_4 , AlN , BN , TiN , $TiAlN$, ZrN , GaN , InN), а также карбонитридов ($SiCN$, BCN , $TiCN$) – черной.

3.2. Сочетание реакций полимеризации и золь-гель синтеза нанокompозитов *in situ*

Гибридные нанокompозиты могут конструироваться различными путями, которые отличаются предысторией введения органической и неорганической фазы в материал. Так, органический компонент, которым может быть мономер или олигомер, внедряют как прекурсор, линейные полимеры – из раствора, расплава, эмульсии, полимерные сетки – физическим или химическим сшиванием. В свою очередь, минеральный ингредиент также может быть включен в состав гибридного материала различными способами: как металлоксидный мономер, заготовка наночастиц, в виде нанопористых структур (например, аэрогель).

Альтернативный метод – осуществление золь-гель синтеза в присутствии органических мономеров с последующей или конкурентной полимеризацией либо отверждением. Одно из преимуществ такого подхода – в золь-гель процессе как раз и осуществляется строгая стабилизация неустойчивых наночастиц или их прекурсоров за счет связывания поверхности золя со специальными молекулами – мономерами [51–53]. Если же использовать

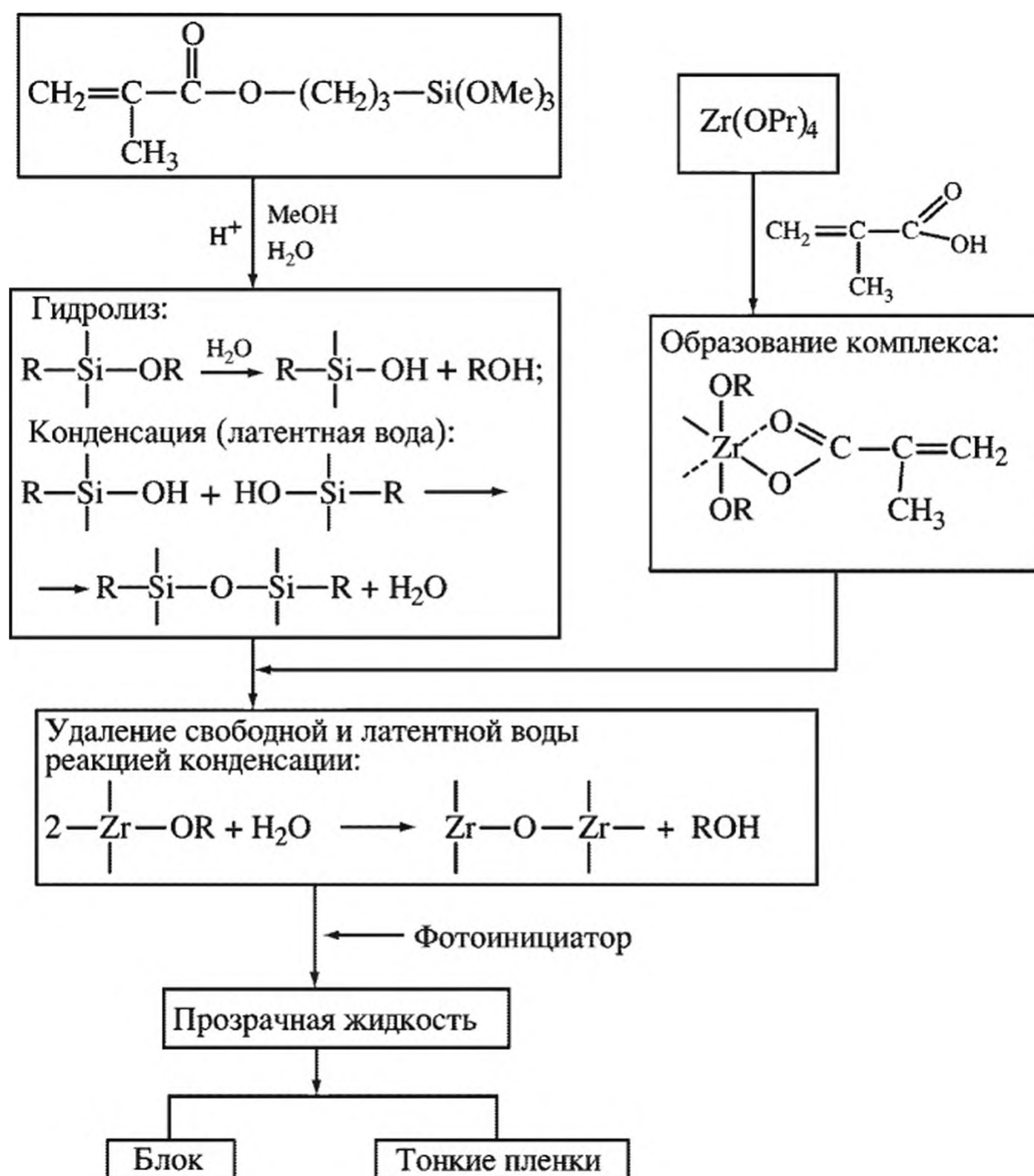
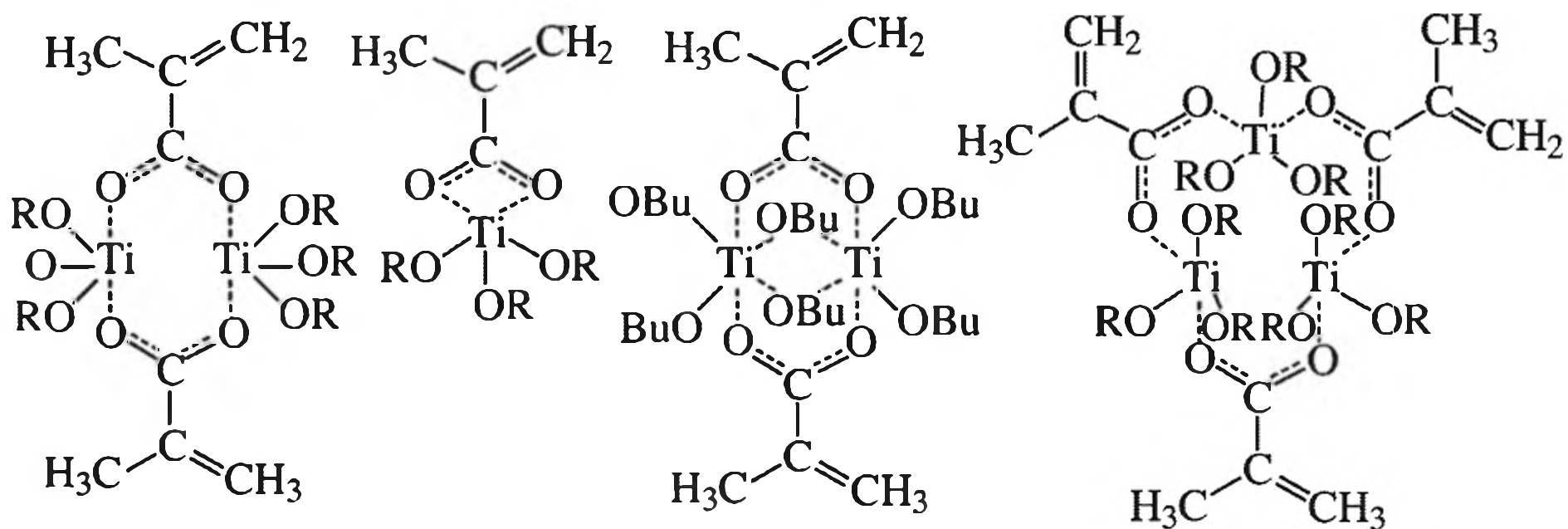


Схема 3.1. Блок-схема сочетания золь-гель процесса и полимеризации

бифункциональные молекулы, включающие, кроме гидролизуемых силановой или M–OR-групп, еще и двойную связь (например, метакриловую кислоту (МАК) и алкоксиды циркония), то после контролируемого гидролиза могут быть получены соответствующие прекурсоры, включающие частицы ZrO_2 с размерами ~ 2 нм, способные сополимеризоваться за счет двойной связи МАК, одновременно играющей и роль поверхностного модификатора (схема 3.1). Кроме того, алкоксид циркония обладает высокой реакционной способностью к гидролизу, и в прямом процессе происходит выпадение осадка ZrO_{2aq} , который не может быть использован для приготовления гомогенного композиционного материала. При связывании с МАК способность $Zr(OR)_4$ к гидролизу резко снижается, поэтому в присутствии латентной воды в гидролизуемом и конденсируемом силане происходит образование хорошо диспергируемых наночастиц ZrO_2 .

Практическая реализация такой совместной реакции представляет известные трудности, связанные с тем, что золь-гель процесс – быстрый процесс по сравнению с полимеризацией, которая может длиться несколько часов, не всегда имеется общий растворитель, растущий полимер на протяженных временных этапах полимеризации может становиться темплатом с разными размерами, формами и т.п. Тем не менее способ, основанный на полимеризационных превращениях “гибридных” мономеров (соединений, включающих прекурсор неорганического компонента и полимер-образующую группу), оказался удобным для получения гибридных нанокомпозитов. Соединения такого типа называют металлосодержащими (элементосодержащими) мономерами (ситуация, связанная с их синтезом и полимеризационными превращениями, обобщена в монографии [54]). В качестве примера может быть приведен синтез титан(триалкоксид)метакрилатных мономеров $CH_2=C(CH_3)COO-Ti(OR)_3$, в которых $R = Bu, Pr^i, t-Bu, t$ -амил или 2-этилгексил.

Алкоксиды титана (как и других металлов) склонны к ассоциации, основанной на нуклеофильном присоединении OR-группы. Степень такой ассоциации определяется как условиями реакции (особенно природой растворителя и температурой), так и природой алкильных групп. Методами ЯМР 1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии установлено существование различных структур, в которых метакрилатная группа образует мостиковую связь:



В принципе, для получения материалов типа ормосила могут быть использованы и винильные производные, например $CH_2=CHSi(OEt)_3$ (как известно, R–Si – негидролизуемые группы) (см., например [55]), в том числе

и для одностадийного получения функционализованного мезопористого кремнезема MCM-41. Сравнительно часто формированию неорганического полимера в таких системах предшествует кластерообразование. Так, для этих целей используют металлокластеры типа $[(RO)_nM]_xY$, где Y – полимеробразующая органическая группа, $x \geq 2$ [56]. Синтезированы метакрилат-замещенные тетраядерные титан-, цирконий- и танталоксидные кластеры типа $Ti_4O_2(OPr^i)_6(OMc)_6$, $Zr_4O_2(OMc)_{12}$, $Ta_4O_4(OEt)_8(OMc)_4$. Механизм формирования таких структур сложен и сводится к тому, что метакрилатные группы замещают один или больше алкоксидных лигандов, а высвобождающийся спирт реагирует с избытком кислоты, образуя эфир и латентную воду. Последняя, гидролизуя непрореагировавшие алкоксидные радикалы, приводит к появлению оксидных и гидроксидных групп в кластере. Поскольку такие процессы протекают сравнительно медленно, то предоставляется возможность осуществлять строгий контроль над ростом карбоксилат-замещенных оксометаллатных кластеров. Их нуклеарность и форма контролируются соотношением исходных компонентов, а также природой OR-групп в алкоксиде. Таким путем получены кластерные мономеры и других металлов, например $Hf_4O_2(OMc)_{12}$ и $Nb_4O_4(OPr^i)_8(OMc)_4$, а также кластеры более высокой нуклеарности (Ti_6 , Zr_6 , Ti_9), включая серию разнометалльных титан/цирконий оксидных. Структура таких образований изучена достаточно подробно. Например (рис. 3.2), кластер Ti_4 состоит из четырех октаэдрических звеньев, более конденсированных, чем Ta_4 , поскольку центральные два октаэдра охотнее используют для построения грань, чем углы, другие два октаэдра

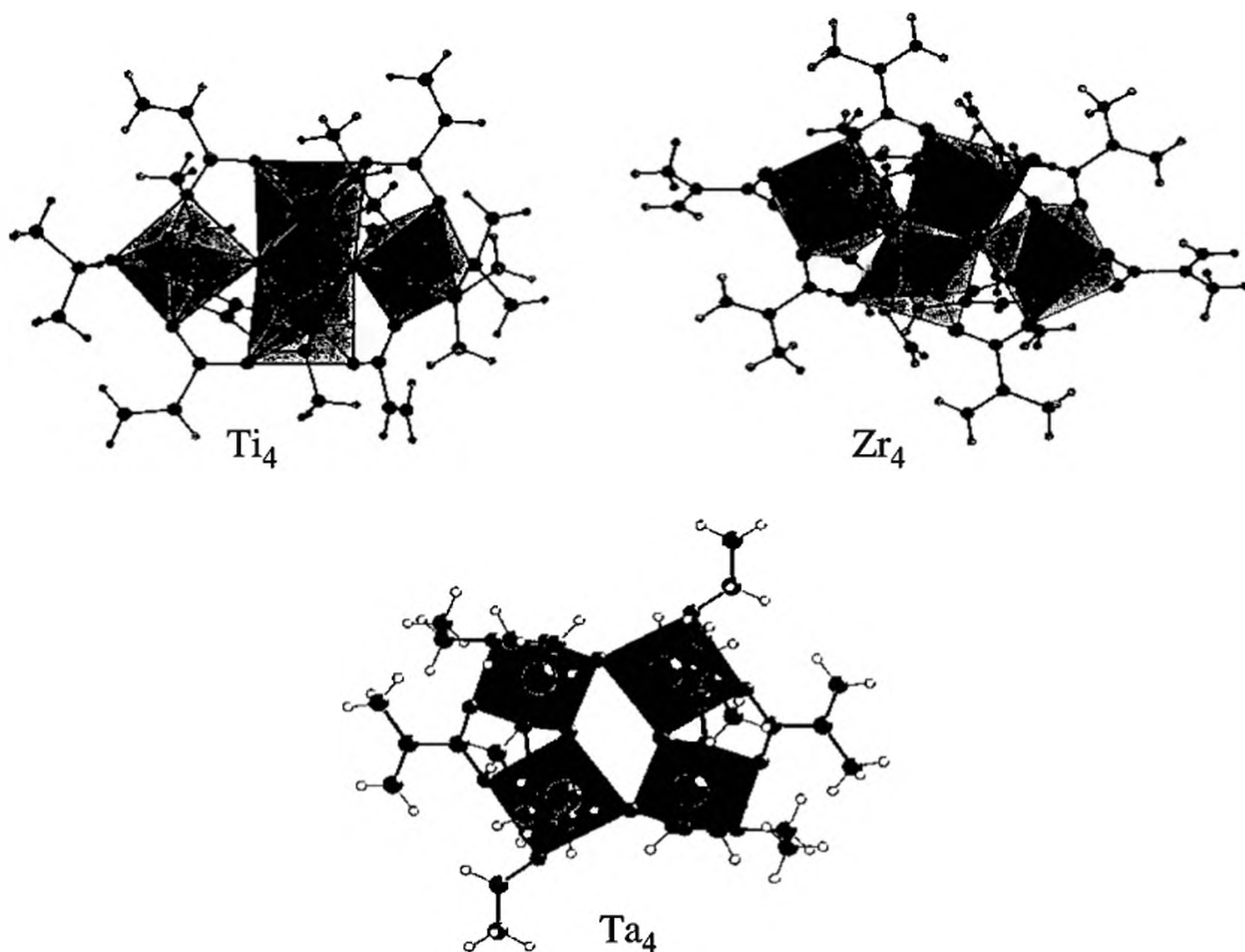


Рис. 3.2. Структура полиядерных метакрилатных комплексов

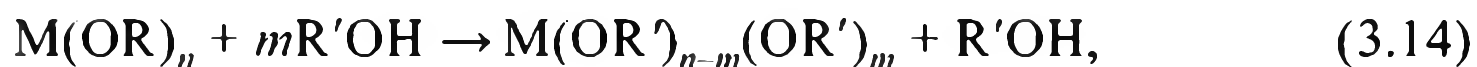
связаны с этой гранью через μ_3 -кислород [57]. Функции шести метакрилатных групп сводятся к балансу зарядов и координационных мест атомов металла.

Структура Zr_4 подобна титановой, за исключением того, что здесь центральные атомы семикоординационные, а внешние – восьмикоординационные [58]. Поэтому степень замещения бидентантными карбоксилатными группами выше, чем в Ti_4 . Молекулярная структура Ta_4 – центросимметричный цикл из четырех октаэдров, соединенных углами. Метакрилатные группы перпендикулярно кластерному остову образуют квадратно-планарное окружение. Золь-гель синтезом из гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) и $Ti(O-i-Pr)_4$, модифицированного метакриловой кислотой, получены соответствующие наноккомпозиты. Методами Раман-спектроскопии в них обнаружены комплексы октаэдрической координации атома титана $[TiO_6]$ в окружении ГПЦ, несмотря на хелатную связь $[TiO_6]$ с ММА [59]. При кальцинации осуществляется эффективный контроль за размерами неорганической фазы – TiO_2 . Это интересный подход для создания гибридных материалов, основанный на сборке строго организованных наностроительных блоков, которые представляют собой заранее сформированные четко калиброванные объекты, сохраняющие свою целостность в конечном продукте. Многочисленные оксокластеры полиядерной структуры на основе кремния, титана (типа $Ti_7O_4(OEt)_{20}$, $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$, $Ti_6O_4(OEt)_{14}(OOCPh)_2$ и др. [58, 60–62]), циркония [63] также могли бы стать потенциальными строительными блоками неорганической фазы гибридных наноккомпозитов. Обычно их получают в растворе посредством контролируемого подстехиометрического (т.е. при менее, чем один мольный эквивалент групп OH^- на один мольный эквивалент алкокси-групп) гидролиза алкоксидов металлов или их комплексов $M(OR)_{n-x}(LZ)_x$ (где LZ – органический лиганд). Стабильность кластеров увеличивается с их нуклеарностью и в присутствии органических лигандов. В системе (тетра-*n*-пропил)- или (тетраизо-пропил)ортотитанаты и метакриловая кислота в зависимости от молярных соотношений компонентов, температуры реакции и времени выдержки продуктов образуются кристаллические и аморфные оксотитановые алкоксиды $Ti_9O_8(O-n-Pr)_4(MMA)_{16}$, содержащие 9 кольцевых октаэдрических звеньев $[TiO_6]$ с шестью μ_2 - и двумя μ_3 -оксидными мостиками, а также желтое кристаллическое соединение – олигомерный оксотитаналкоксид карбоксилат формулы $Ti_4O_2(O-i-Pr)_6(MAA)_6$ [64]. Более детально синтез металло- и металлоксидных наночастиц в кремнеземных матрицах с использованием металлокоординированных органофункционализированных триалкоксисиланов приведен в недавнем обзоре [65].

Источники, включающие гибридный мономер – прекурсор типа $(RO)_3Si-X-M$, в котором органическая группа X связана с $Si(OR)_3$ -группой и металло-содержащей единицей (металл-ионом или металлалкоксидной группой), имеют преимущества в контроле дисперсности частиц при получении MO_x/SiO_2 или M/SiO_2 наноккомпозитов. Контролируемая постсинтетическая обработка геля приводит в результате деградации органических групп к образованию металлических или металлоксидных наночастиц; метод удобен как для получения порошков, так и тонких пленок или покрытий.

В последние годы для получения золь-гель продуктов полимеризационным методом начали использоваться не только неопределенные карбоновые

кислоты, но и непердельные спирты $Ti(OR)_3(OR')$, $VO(OR)_{3-n}(OR')_n$ [66, 67], получаемые по реакции:



где OR' – остаток непердельного спирта ($R = Pr^i$, $R' = CH_2C\equiv CH$, $CH_2CH=CH_2$, $(CH_3)_2CC\equiv CCH=CH_2$ и $(CH_2)_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$) [68].

В условиях удаления выделяющегося в ходе реакции спирта, например в виде азеотропа с растворителем, получен целый ряд полимеризующихся алкоксидов Ti^{4+} и V^{5+} . С использованием *изо*-евгенола, 2-метокси-4-пропенилфенола синтезированы потенциальные мономеры – соответствующие титаналкоксиды, а с производными алкоксициркония – продукты более сложного состава типа $\{(Zr(OPr')_2[(OC_6H_3)(OMe)_2](CH_2CH=CH_2)_4)(\mu-OPr')\}_2$, изучена их кристаллографическая структура. Гибридный прекурсор синтезирован и по реакции амидов металлов, например $Ti(NMe_2)_4$ с гидрохиноном. Алкоголиз $Ti(OPr')_4$ гидрохиноном приводит к ковалентным трехмерным Ti^{4+} -хиновым сеткам, это же относится и к $Zr(NMe_2)_4$ с 2,6-диметилфенолом или с 2-метокси-4-пропенилфенолом, а также к конденсации иттрийизопропоксида с диолами (схема 3.2).

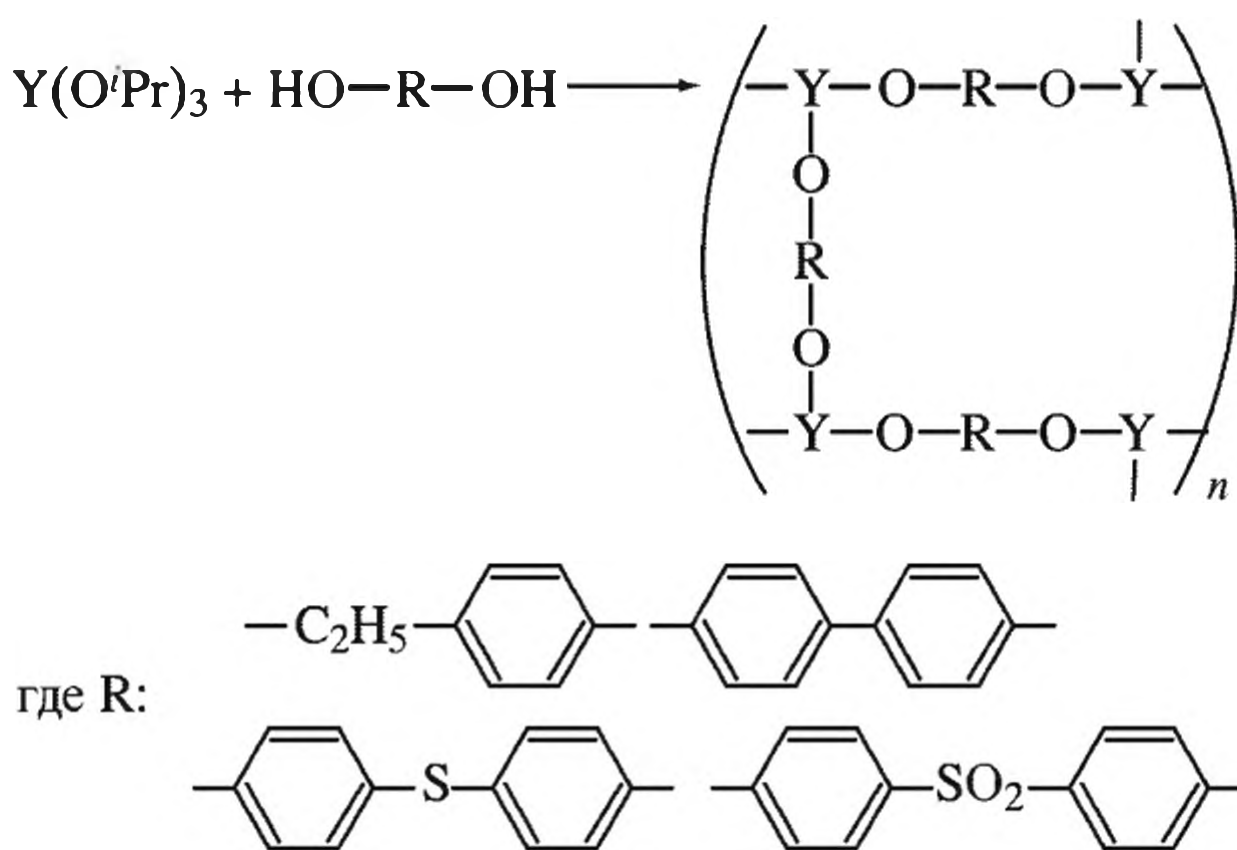


Схема 3.2. Реакция поликонденсационного алкоголиза

Полимерные силаны легко синтезируются конденсацией полимеров с концевыми карбоксильными группами с 3-(триэтоксисилил)пропиламином и радикальной полимеризацией 3-(триметоксисилил)пропилтиола как передатчика цепи (схема 3.3).

Особый интерес для функционализации алкоксипроизводных различных металлов либо наночастиц на их основе представляет 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА). В частности, благодаря своим ОН-группам ГЭМА является хорошим соразтворителем для ТЭОС и воды, а вязкость композиции достаточно низка для достижения приемлемого уровня смешения.

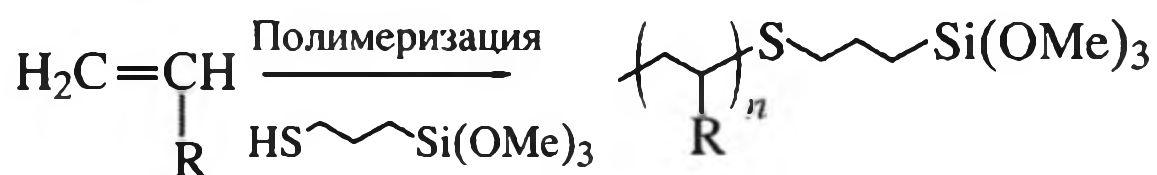
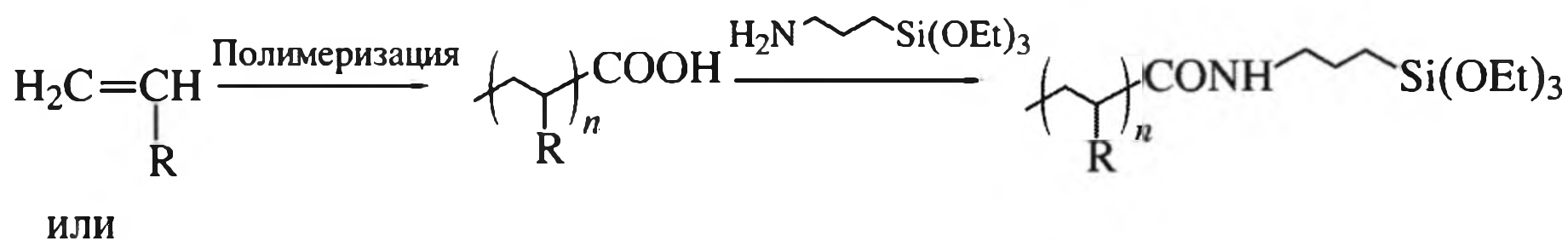


Схема 3.3. Схема получения полимерных силанов

В таком золь-гель процессе протекают две основные реакции – обычная (гидролиз и конденсация ТЭОС, в ходе которых формируется сетка $-\text{SiOSiO}-$) и реакция конденсации гидроксильных групп силанола с 2-гидроксиметилметакрилатом в присутствии кислоты [69]. В зависимости от условий реакций (соотношение органического и неорганического реагентов, pH среды, природы и концентрации растворителя) размер формирующихся наночастиц существенно меняется, при этом наименьший достижимый размер составляет 20 нм. При увеличении количества неорганического компонента и растворителя, понижении pH значительно улучшается термическая стабильность синтезируемых нанокомпозитов. Наибольшие величины T_g и $T_d - 110$ и 313 °C, соответственно – на 50 и 70 °C выше, чем для чистого поли(ГЭМА), а коэффициент термического расширения существенно ниже, чем для исходного полимера ГЭМА.

Свободнорадикальную сополимеризацию (метакрилат)титантриалкоксидов с ММА осуществляют при температурах 40–60 °C в толуоле под действием АИБН [70]; суммарная концентрация мономеров – 0.5–2 мол · л⁻¹. В случае полиядерных кластеров образуются трехмерные структуры (схема 3.4).

Формирующаяся активная неорганическая поверхность нанометровых размеров предоставляет большие возможности для управления полимеризационным процессом. Так, строго однородные гибридные нанокомпозиты могут быть получены через интеграцию наночастиц, синтезируемых контро-

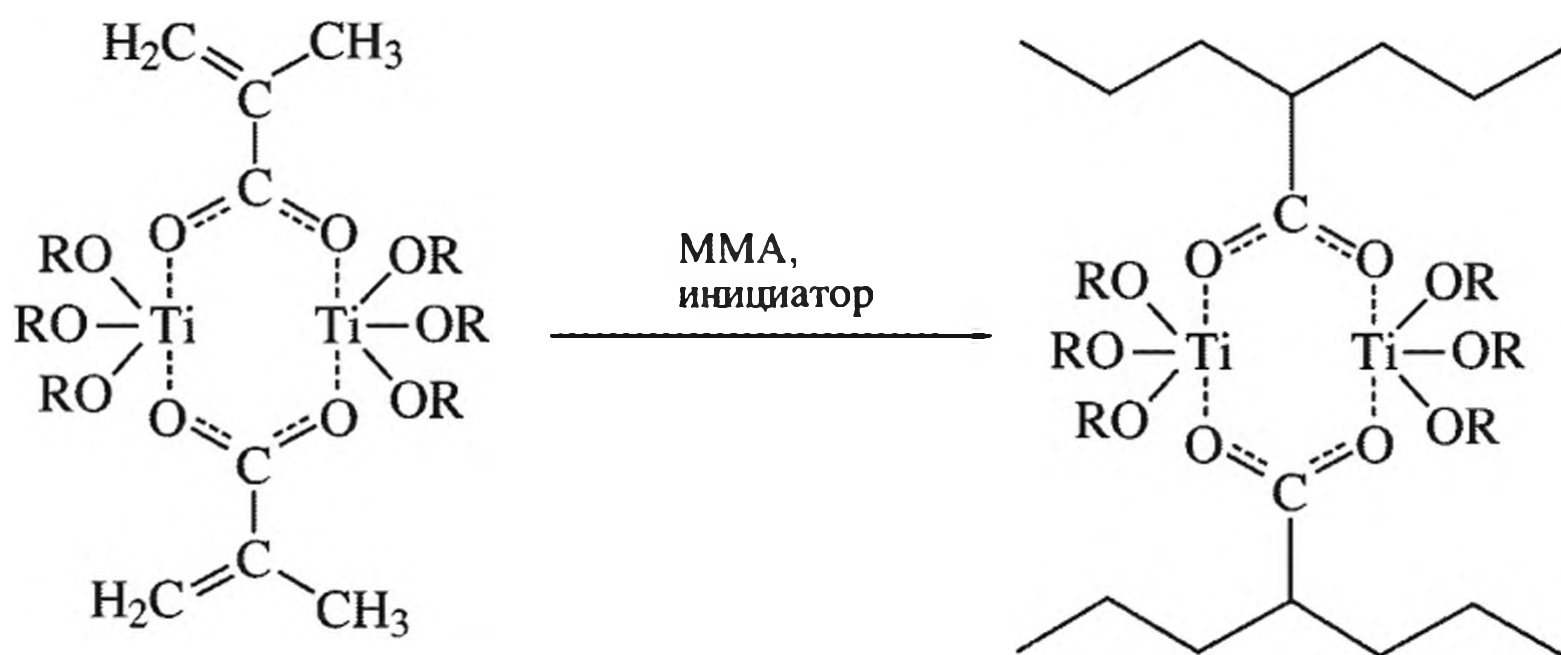


Схема 3.4. Формирование трехмерных структур в ходе полимеризации алкоксипроизводных титана

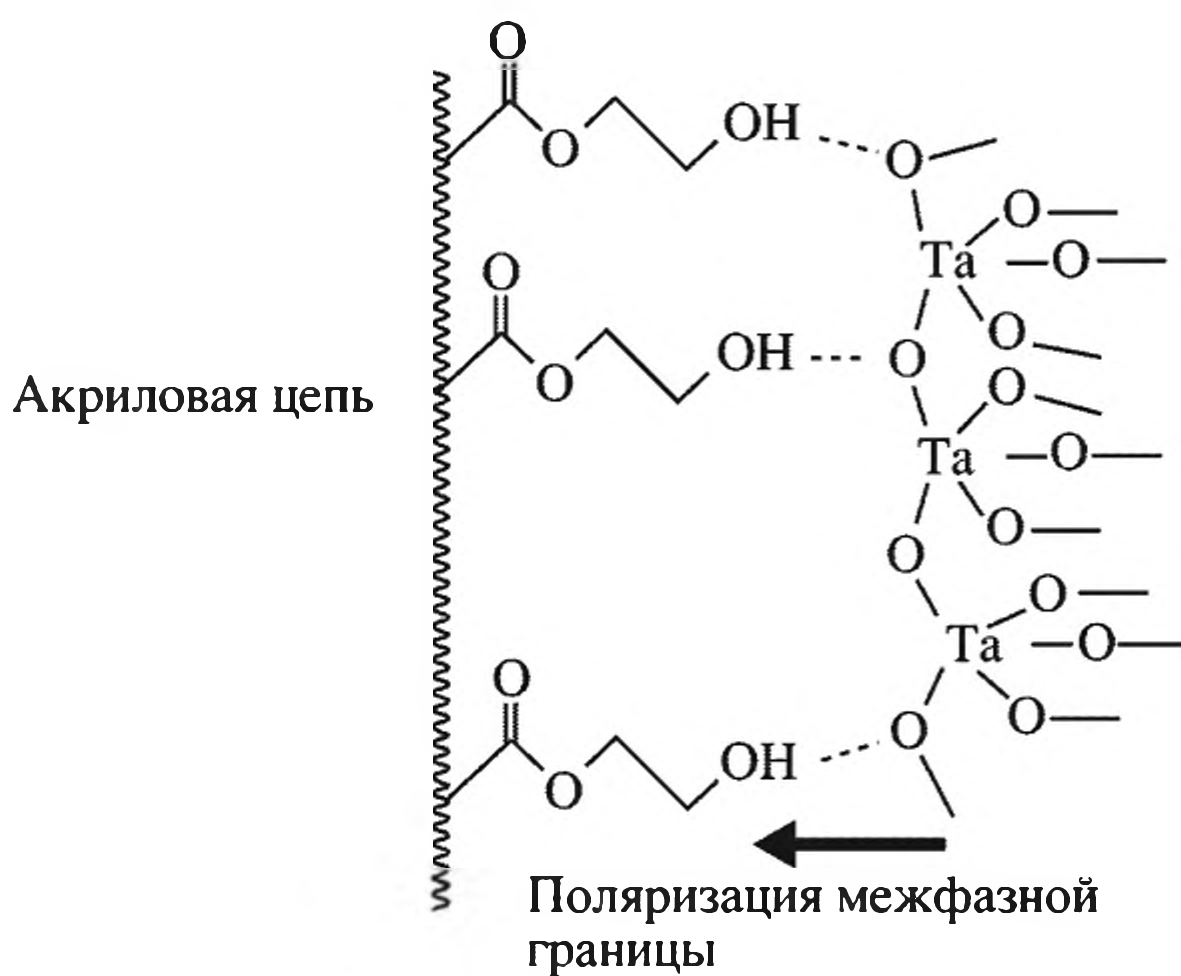


Рис. 3.3. Иллюстрация межфазной поляризации на поверхности Ta_2O_5 /полиакриловая цепь

лируемой живой радикальной полимеризацией. В частности, на поверхности наночастиц SiO_2 (диаметр – 75 нм) иммобилизуют макроинициатор и в присутствии $\text{CuCl}/4,4'$ -ди(5-нонил)-2,2'-дипиридила осуществляют полимеризацию стирола с переносом атома (ATRP) [71, 72]. Свойства синтезируемого таким путем нанокомпозита существенно лучше, чем полученного традиционным путем – прививочной полимеризацией соответствующих мономеров. Подобный метод (связывание на наночастицах SiO_2 CuX /пиридилметанимина) использован для полимеризации метилметакрилата способом ATRP [73].

На примере нанокомпозита, полученного фотоотверждением акриловых мономеров (ММА, ГЭМА, триметилпропантриакрилат) в присутствии наночастиц Ta_2O_5 , показано [74] сильное межфазное взаимодействие между органо-неорганическими компонентами (рис. 3.3).

Золь-гель конденсация бисметакрилатсиланового мономера, полученного реакцией присоединения аминопропилтриметоксисилана к этиленгликоль-акрилатметакрилату в триэтиленгликольдиметакрилате (ТГДМ) приводит к образованию метакрилат-функционализированных наночастиц, суспендированных в ТГДМ как реакционноспособном разбавителе [75] (рис. 3.4). В противоположность обычным акриловым дисперсиям, в которых сильные межчастичные взаимодействия обуславливают их тиксотропные свойства, в полученных композитах наблюдается эффективная стерическая стабилизация наночастиц, при этом вязкость не зависит от скорости сдвига. Лучшие результаты наблюдались при концентрации наполнителя 1–4 мас. % в ТГДМ. Такие нанокомпозитные дисперсии с улучшенными механическими свойствами и низкой усадочной деформацией представляют интерес для стоматологии и технологий с реакционными композитными частицами.

Отметим также, что для получения нанокомпозитов методом полимеризации могут быть использованы и гибридные макромеры (см., например [76, 77]). Чаще всего для этих целей используют макромеры на основе

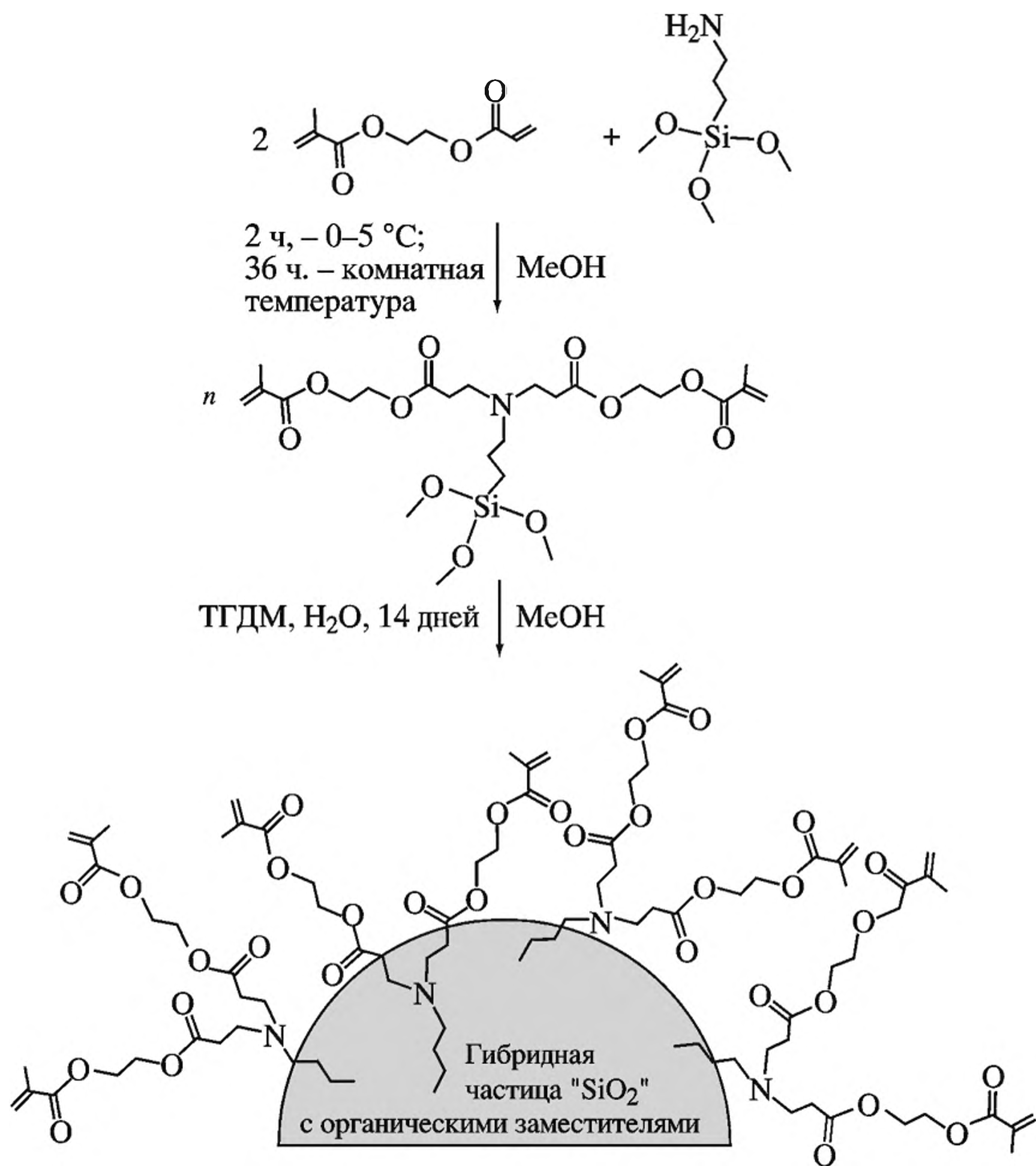


Рис. 3.4. Схема получения гибридного органо-неорганического нанокompозита по реакции конденсации алкоксисиланов

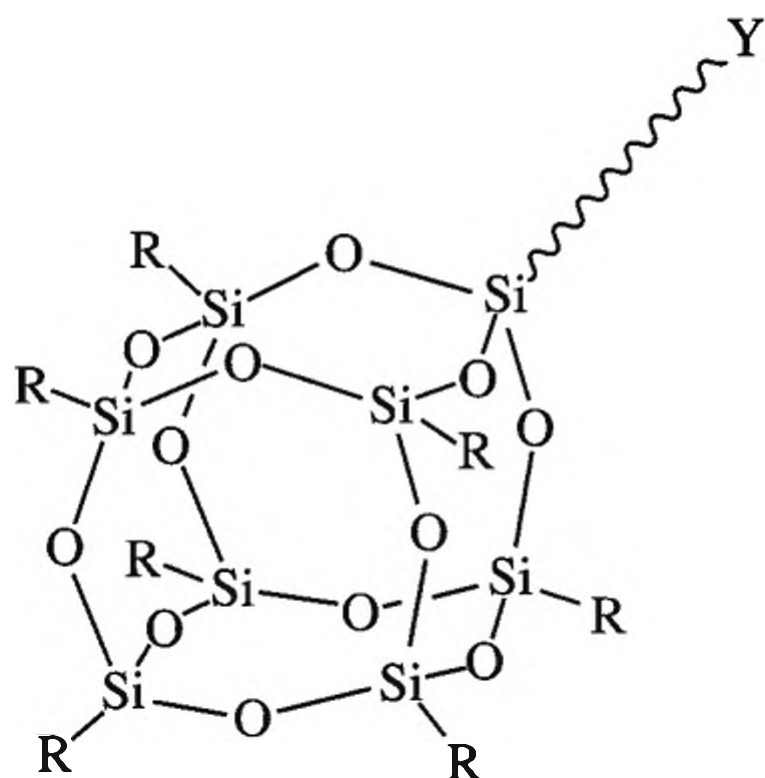


Рис. 3.5. Структура макромеров на основе POSS

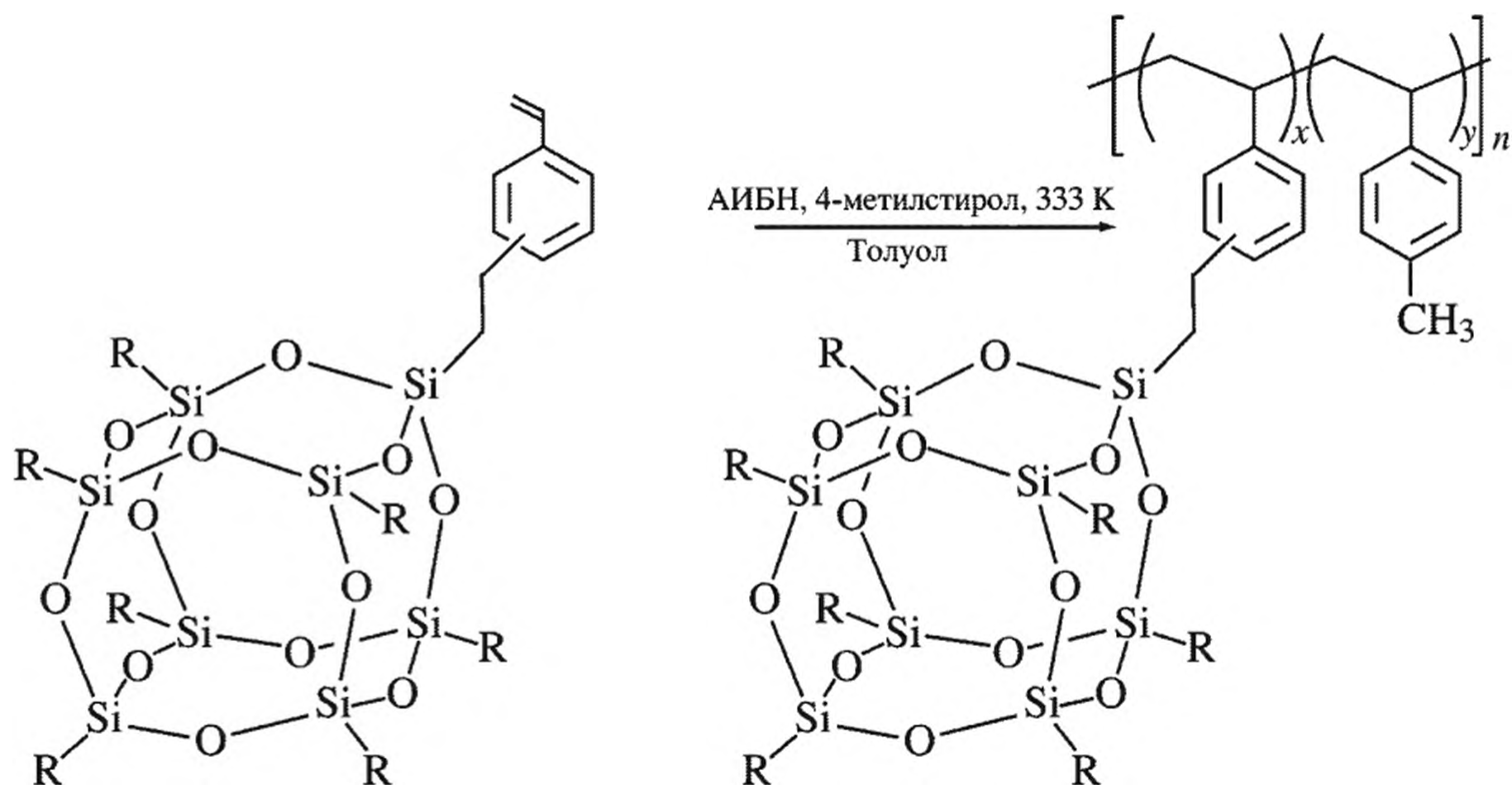


Рис. 3.6. Принципиальная схема получения нового класса гибридных материалов на основе POSS

полиэдрического олигосесквиоксана (ПОСС), содержащие почти сферическое неорганическое ядро (Si_8O_{12}) с диаметром 1.4 нм (рис. 3.5).

Метакрилоил-функционализированные ПОСС (ПОСС-МА) – новый класс мономеров, которые интенсивно исследуются на предмет получения гибридных материалов. Они легко сополимеризуются с другими метакрилатными мономерами, такими как 1,6-гексаметилендиметакрилат, ТГДМ, ГЭМА и др. (рис. 3.6). Продукты перспективны как потенциальная альтернатива для использования в зубопротезировании, так как материалы на основе мультиметакрилатов обладают низкой усадочной деформацией⁴ [78]. Действительно, включение в стандартные материалы лишь 5 мас. % ПОСС-МА практически устраняет их усадку.

Один из интересных примеров формирования гибридных нанокомпозитов продемонстрирован на примере сочетания реакции радикальной полимеризации N,N-диметилакриламида (DMAAm) и кислотного катализа гидролиза–конденсации ТМОС (рис. 3.7) [79].

Полимер, полученный в смеси DMAAm /ТМОС (1:2) и концентрации инициатора 1%, имел среднечисленную молекулярную массу 76 000. Композит обладал высокой степенью гомогенизации и суспендирован в агрегаты с размерами доменов более чем 30 нм. Величина удельной поверхности нанокомпозитов, полученных прокаливанием гибридных полимеров при 600 °С, зависела от условий получения, особенно от количества кислоты, и достигала $365 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом формировались два типа взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС): один образовывался самопроизвольной полимеризацией N,N'-диметилакриламида и N,N'-метиленбисакриламида в метанольном растворе ТМОС; второй – получался сополимеризацией стирола с дивинилбензолом в присутствии ТМОС. Полагают, что силоксановая решетка является

⁴ Существенное уменьшение объема (усадка) в ходе полимеризации метилметакрилатных мономеров, которое вызывает напряжение матрицы или зубной ткани (материала), и низкая конверсия двойных связей – два фактора, которые лимитируют клиническое применение зуботехнических материалов на основе метилметакрилатов.

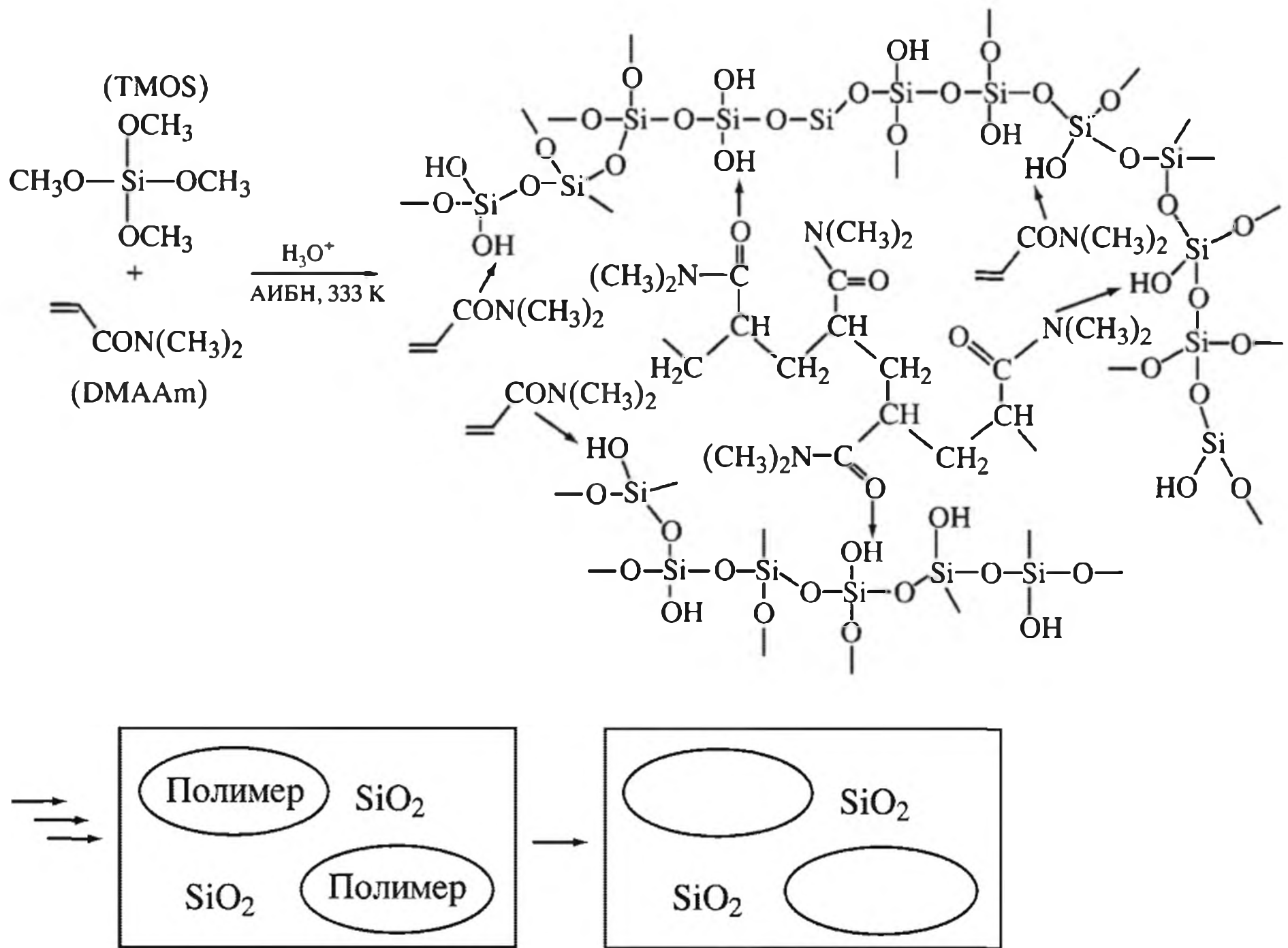
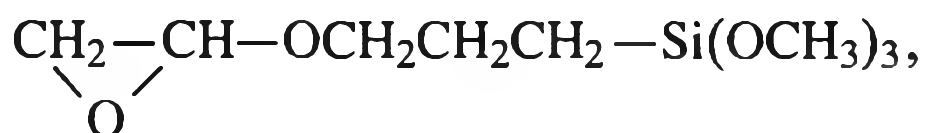


Рис. 3.7. Типичный путь получения гибридного нанокompозита

такой жесткой, что не изменяется при температуре прокаливания. Тем не менее размер пор является ожидаемым и сравнимым с размерами доменов полимера в исходном гибриде, что подтверждает его дендримерную структуру [78].

Если первая группа мономеров для получения нанокompозитов методом золь-гель синтеза включает соединения, способные к раскрытию кратной связи, то вторая, не менее распространенная, — полимеризационные превращения соединений типа $(\text{RO})_3\text{M}-\text{X}-\text{A}$, в которых X — соединительный мостик (органический спейсер), а группа A способна подвергаться раскрытию цикла, полимеризации (поликонденсации) или реакциям сшивания [29]. Часто в качестве A используют сеткообразующую эпоксидную группу, например, в случае 3-(глицидоксипропил)триметоксисилана — связующую для совместимости ТЭОС с поликислотами:



а реже — с ПЭО⁵, участвующим в формировании сеток. Для этого могут применяться и алкоксипроизводные различных металлов, например алюминия

⁵ ПЭО используется для сольватации малых катионов (таких, как литий); в сочетании с оксо-полимерами он применяется в золь-гель синтезе для получения полиэлектролитов с ионной проводимостью (ормолиты). Классификация гелевых электролитов и последние сведения по применению металлополимерных нанокompозитов в этой области приведены в обзоре [80].

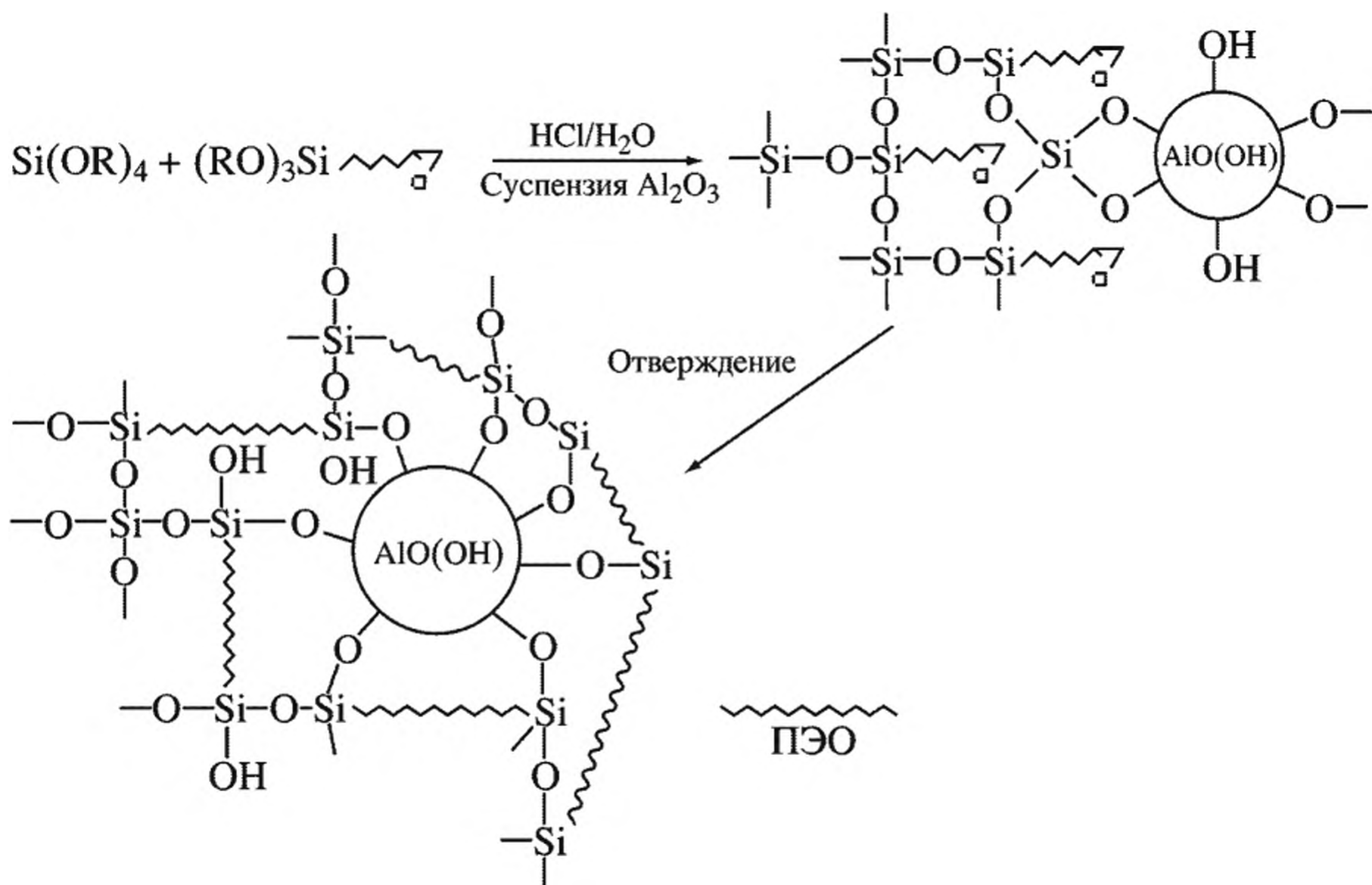


Рис. 3.8. Реакции и структурные модели сетчатых систем на основе Al^{3+}

(рис. 3.8): эпокисиланы превращаются в сетчатые полимеры, чему способствует каталитическое действие частиц γ -оксида алюминия. Для целей модификации золь-гель продуктов и получения гибридных материалов применяют и изоцианатные производные алкоксидов, например 3-(триметоксисилил)пропилизотиоцианат, а также прекурсоры с замещенными алкоксигруппами, например гекса(метоксиметил)меламин.

Один из необычных вариантов получения гибридных материалов подобного типа – термическая полимеризация с раскрытием цикла и образованием нового класса поли(ферроценсиланов) – высокомолекулярных силаферроценофанов [81]. Материал с интересными магнитными свойствами может быть получен живой анионной полимеризацией с раскрытием цикла под действием BuLi . К такому полимеру присоединяют [82] полисилоксановый блок (катализатор Pt^0 , толуол) с образованием блок-сополимера (схема 3.5). При растворении в гексане такой поли(ферроценилсилан)-блок-поли(диметилсилан) (ПФС-блок-ПДМС), как и многие другие блок-сополимеры, самоорга-

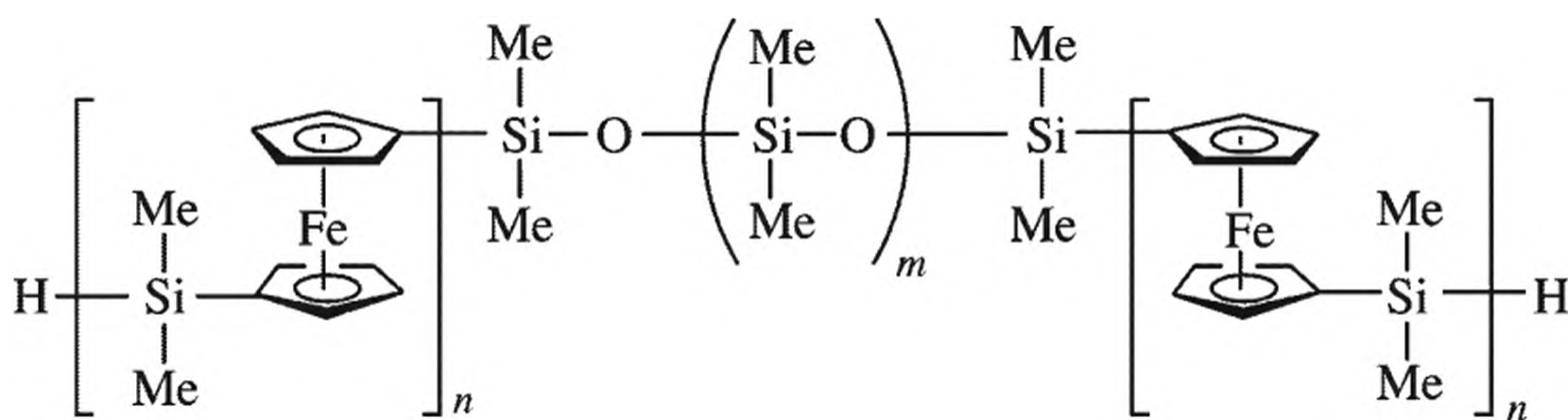


Схема 3.5. Структура поли(ферроценсиланов)

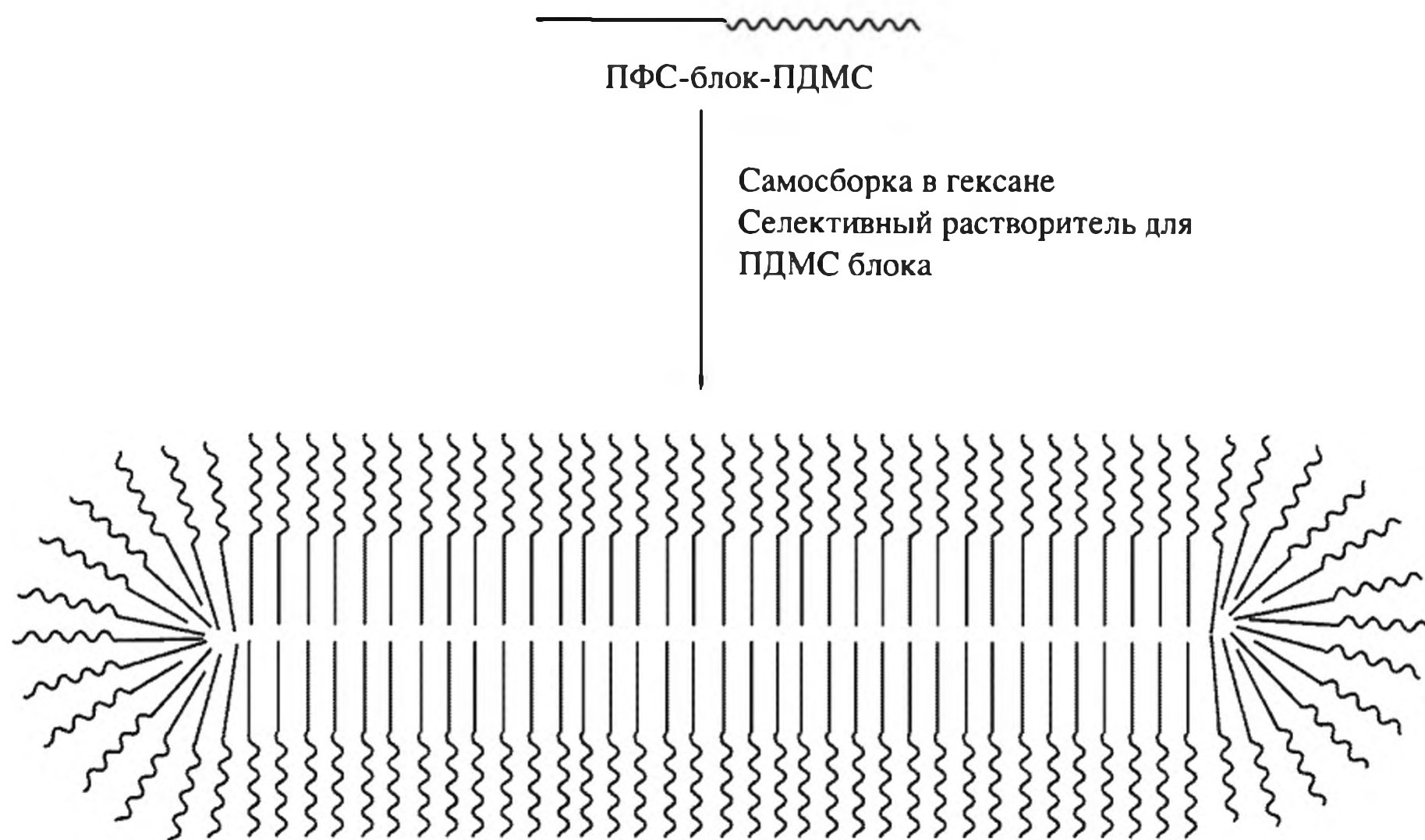


Рис. 3.9. Самоорганизация блок-сополимера ПФС-блок-ПДМС в гексане с образованием цилиндрических мицелл

низуется в цилиндрические, червообразные мицеллы, построенные из ядра (полиферроценсилановые блоки) и короны (оболочки) (полидиметилсилановые блоки) [83] (рис. 3.9).

Большая группа мономеров для золь-гель синтеза – производные триметоксисилилферроцена. Мы не рассматриваем здесь прекурсоры более сложного состава, которые потенциально могли бы быть использованы для этих целей, например силилированные халькогены типа $E(R)SiMe_3$ ($E = S, Se, Te$) и др. Однако представляют интерес золь-гель продукты многокомпонентной сополимеризации CO_2 с аллилглицидиловым эфиром и оксидом циклогексена поли(АГЭ-ЦГО-карбонат) (схема 3.6) подходящей молекулярной массы [84], катализируемой координационной системой $Y(CF_3COO)_3-Zn(C_2H_5)_2$ -пи-рогаллол в 1,3-диоксолане.

Их радикальной сополимеризацией (инициатор – перекись бензоила, ВРО) с 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом получены нанокомпозиты

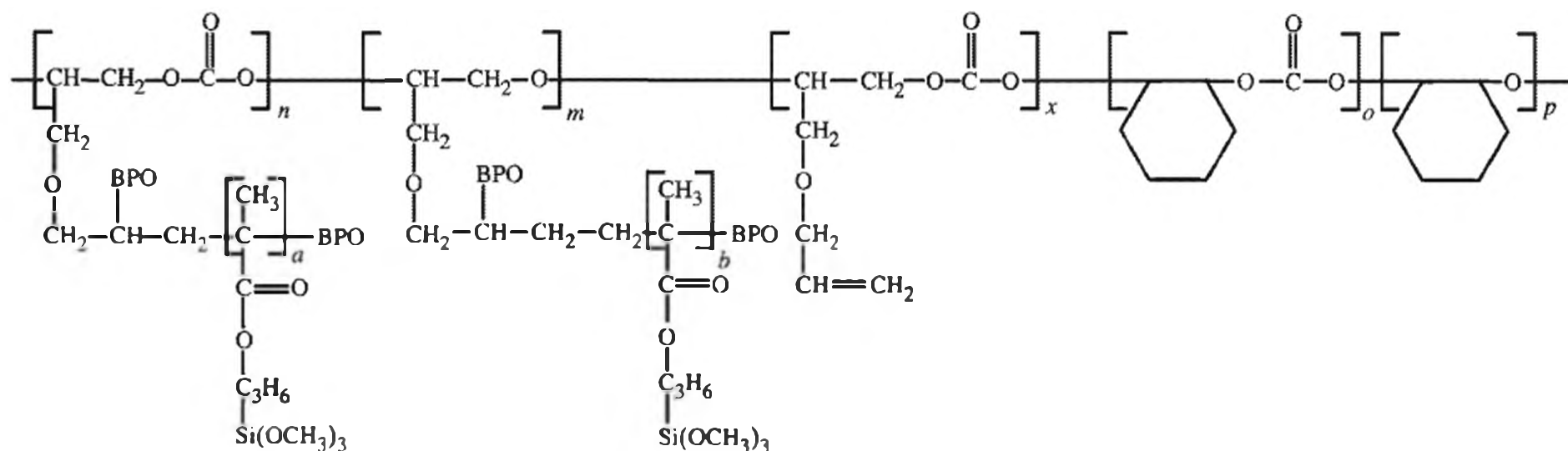


Схема 3.6. Структура многокомпонентного сополимера поли(аллилглицидиловый эфир – оксид циклогексена-карбонат) – прекурсора SiO_2 -нанокомпозитов, получаемых золь-гель синтезом

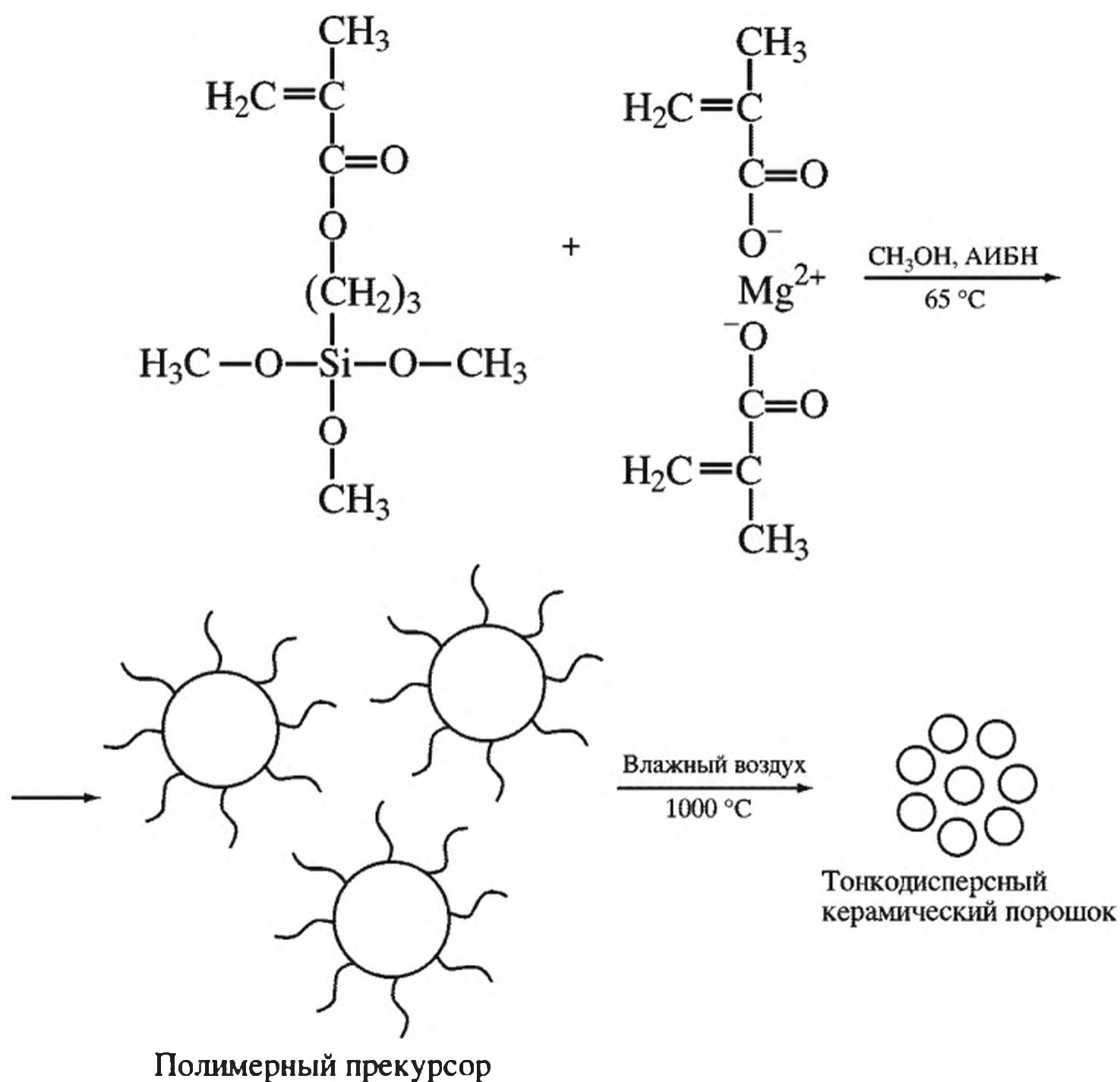


Рис. 3.11. Получение нанокompозитов путем сополимеризации преполимеров



Рис. 3.12. Схема получения нанокерамики

HCl; продукт взаимодействия эквимольных количеств $Zr(OR)_4$ и МАК смешивается с контролируемым количеством конденсированного силана в нужных пропорциях и добавляется расчетное количество H_2O . В образовавшуюся смесь вводят оптимальное количество фотоинициатора и спирт как растворитель для регулирования вязкости. Тонкую пленку фоточувствительного материала наносят для образования покрытия погружением подложки в реакционный раствор. Структура такого нанокompозита показана на рис. 3.10.

Еще более удобный метод синтеза таких нанокompозитов – дисперсионная полимеризация соответствующих преполимеров, заключающаяся в статистической сополимеризации кремнийсодержащих мономеров (рис. 3.11). В результате образуются бусинки размером 100–500 нм, которые функционируют как размерные темплаты при нагревании до 1000 °C для удаления органической составляющей; конечные частички имеют размеры около 100 нм.

Таким образом, общая схема получения нанокерамики через стадию полимеризации соответствующего мономера может быть сведена к показанному на рис. 3.12.

Здесь мы кратко проанализировали основные подходы к формированию гибридных нанокompозитов золь-гель методом в вариантах, когда органический и неорганический полимеры образуют *in situ* ВПС по классификации, приведенной в табл. 3.2. Альтернативный вариант – использование для этих целей заранее приготовленных и охарактеризованных полимеров.

3.3. Формирование неорганического прекурсора в присутствии органических полимеров. Полимерный золь-гель синтез

Получаемые путем полимерного золь-гель синтеза материалы – широко распространенные, наиболее перспективные и быстро развиваемые органо-неорганические нанокompозиты, причем основные исследования в этой области выполнены в последние годы (например, [85–88]). На стадии синтеза нанокompозитов золь-гель методом наночастицы оксидов металлов могут быть получены и введены в заранее приготовленные органические полимеры (*ex situ* процессы) (см., например, [89–92]). Как и получаемые другим путем, такие нанокompозиты классифицируют по природе взаимодействий между органической и неорганической фазами: нанокompозиты с межфазной ковалентной связью [93–95] и нанокompозиты лишь со слабыми (водородными) связями между ними [96–98]. Примеров, в которых описаны и охарактеризованы эти типы нанокompозитов, достаточно много, ограничимся лишь некоторыми из них [99–111].

К этому типу материалов относится класс 5 по классификации [50] (см. табл. 3.2). Они включают жесткий неорганический металлоксидный полимер и органический полимер, способный связывать ионы металлов, формируя металлополимерный комплекс. К настоящему времени известны многочисленные варианты сочетания золь-гель процесса с органическими ингредиентами: модификация поверхности полимерами, включая адсорбцию, различные типы покрытий или прививок коллоидных частиц и др. Чаще всего в золь-гель синтезе используют системы полимер/ТЭОС на основе самых

разных макромолекул: ПММА, поли(*n*-бутилакрилат), ПВС, ПЕО, ПВА, ПВП, поли(*N,N*-диметилакриламид), кремнийсодержащие полимеры, поли(амид-этиленоксид), поли(этиленоксид-*co*-эпихлоргидрин), Naflon, полиоксазолин, полифосфазен и многие другие. Ассортимент гибридных композитов на основе TiO_2 выглядит не менее впечатляюще.

Микроструктура таких нанокомпозитов регулируется образованием слабых ван-дер-ваальсовых, водородных связей или гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями. Альтернатива этому – внедрение полимера (или его прекурсора) в оксогель при смешении алкоксидов металлов или импрегнирование (интеркаляция) их внутрь пор сетки оксидного ксорогеля. Известны многочисленные варианты покрытия наночастиц, формирующихся в ходе золь-гель синтеза, полимерными латексами. Еще чаще осуществляют обратный процесс – покрытие латексных частиц образующимися наночастицами, например в результате гидролиза $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ [112]. Требуемая толщина покрытия достигается концентрационными соотношениями, а после кальцинации (250–900 °C) получают полые наночастицы TiO_2 , причем с повышением температуры их морфология изменяется в ряду: аморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ рутил \rightarrow анатаз. Уникальные по степени однородности мезопористые (двух- или трехмерные поры гексагональной симметрии диаметром 2.7 и 3.1 нм) материалы с удельной поверхностью 750 и 1170 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ формируются в тех случаях, когда полимеробразующие и неорганические фрагменты находятся в одной молекуле, например 1,2-ди(триметоксисилил)этана $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Поскольку системы полимерная матрица – неорганический компонент, как правило, термодинамически несовместимы, в обычных вариантах получения гибридных нанокомпозитов поверхность частиц наполнителя перед смешением аппретируют специальными агентами. Гибридные же материалы, получаемые в ходе золь-гель синтеза, формируются по механизму взаимодействия поверхностных гидроксильных (или специально введенных) групп неорганических частиц с химически активными группами полимеров, в том числе и с концевыми [113]. Общая схема такого взаимодействия (полимер как промежуточное звено) представлена на рис. 3.13.

В таких системах имеют место нековалентные взаимодействия между боковыми функциональными группами [114, 115]. Более того, амфифильные полиорганосилоксаны (гидрофильная внутренняя часть и гидрофобная

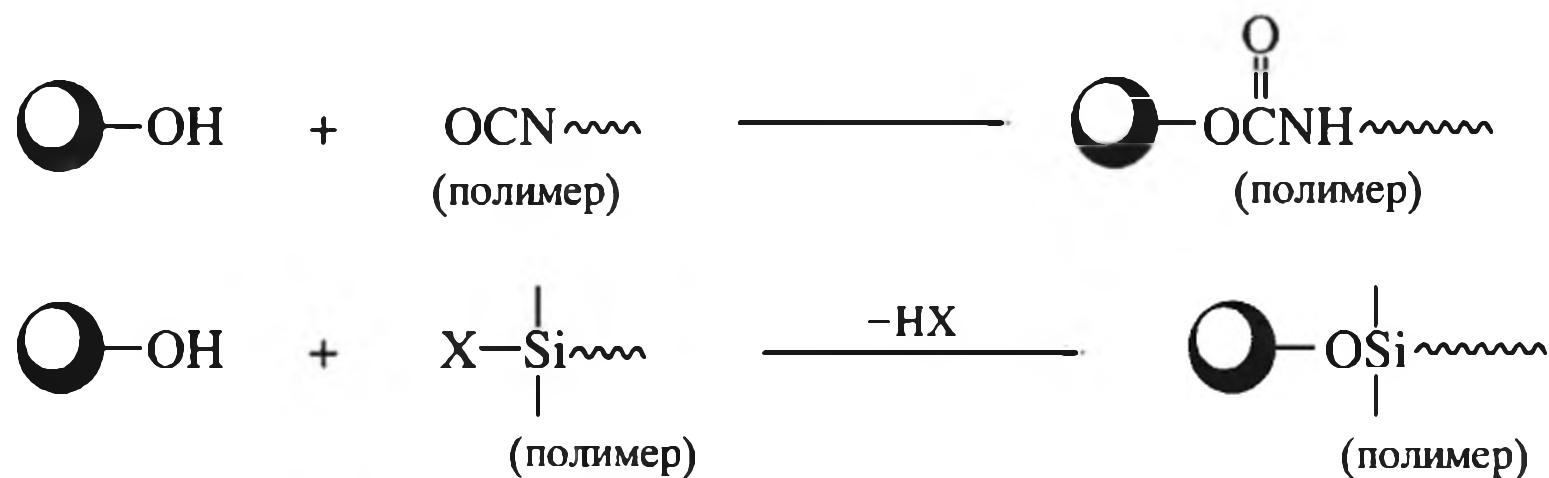


Рис. 3.13. Схема взаимодействий между функциональными группами ингредиентов в гибридных нанокомпозитах

$\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$

оболочка) и сами могут служить стабилизирующими агентами (своеобразными нанореакторами) для наночастиц, например благородных металлов [116]. Полисилановая оболочка, сшитая ПММА, представляет собой полимерную мицеллу, стабилизирующую наночастицы Au (средний диаметр 25 нм) или Pd (20 нм), последний обладает эффективным каталитическим действием в реакции Хека [117]. Иерархическая структура пор в таких образованиях непосредственно связана с бимодальной упаковкой, формирующейся при смешении двух коллоидов с различными размерами частиц, при этом более крупные частицы служат структурирующим агентом для малых по типу использования латексных частиц полистирола в качестве темплата для коллоидного силикагеля [118–120]. При смешении SiO_2 с размерами частиц от 5 до 25 нм и ПС латекса (размер частиц от 42 до 178 нм) обнаружено критическое соотношение диаметров частиц SiO_2 /ПС латекса, при котором наблюдается спонтанная упаковка малых коллоидных частиц вокруг плотно упакованных частиц латекса ПС. Максимальный диаметр d частиц SiO_2 , способных заполнить пространство между частицами латекса с диаметром D , равен: $d = (\sqrt{3/3} - 1) D$. Дальнейшая технологическая схема обработки состоит из нескольких зон нагрева: стадия 1 – высушивание жидких капель суспендированного коллоида при 150–200 °С, стадия 2 – кальцинация ПС латекса при 450–500 °С и стадия 3 – прокаливание при 1500 °С (идеальный случай – 900 °С) для формирования структуры SiO_2 .

Очень сильные взаимодействия в композитах такого типа наблюдаются в случае поливинилбутираля (ПВБ), обладающего прочностью и гибкостью, а также высокой ударной вязкостью при низких температурах. Кроме того, ПВБ обладает прекрасными адгезивными свойствами ко многим материалам, таким как стекло, металл, пластики, древесина. Действительно, композиты ПВБ/ TiO_2 , полученные в золь-гель процессе, проявляют хорошую совместимость, сильные взаимодействия между компонентами и высокие механические свойства.

Рассмотрим характерный пример золь-гель синтеза – прививку наночастиц силикагеля с использованием в качестве прекурсора винилтриэтоксисилана к поверхности ПП, поры которого служат своеобразным реактором [121]. Различными физико-химическими методами установлена химическая связь между фазами ПП и SiO_2 . Неорганические наночастицы улучшают механические свойства композита (например, ударную вязкость в 2 раза).

Интересный метод – получение нанокомпозитов ПП/ TiO_2 в специальном двухшнековом экструдере (рис. 3.14) [33], позволяющем осуществлять синтез *in situ* в расплаве ПП (соотношение длины к диаметру $L/D = 34.5$). Правовинтовой шнек служил зоной подачи, а левовинтовой – зоной расплава ПП перед впрыскиванием $\text{Ti}(\text{O}-\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$; две последующие зоны смешения: блок перемешивания с пятидисковым разбрасывателем (в течение нескольких секунд) и левовращающий – выпускающая матрица. Жидкий титановый прекурсор непрерывно впрыскивался с постоянной скоростью через подающий механизм и смешивался с расплавом ПП.

Гибридные нанокомпозиты на основе ПААм (молекулярная масса 10 000) и ТЭОС готовят, используя прозрачный водный раствор ПААм методом золь-гель синтеза [122]. Морфология гибридного материала – частица-матрица с внутри- и межмолекулярными водородными связями между фазами

(рис. 3.15). В зависимости от условий синтеза (рН среды) количество заряженных частиц Si-O^- на поверхности полимера различно. Наличие заряженных частиц, а также незаряженных Si-OH способствует взаимодействию с полимерами как за счет образования ионных, так и за счет водородных связей. При низкой концентрации ТЭОС формируются высокодисперсные частицы SiO_2 ; с повышением концентрации прекурсора шероховатость поверхности и агрегация частиц силикагеля увеличиваются. Методом полива удастся приготовить бездефектные нанокompозитные пленки с гладкой поверхностью. Кластеры SiO_2 , образующиеся после прокаливания, более компактны и связаны в силикагелевую микроструктурированную сетку.

Сравнительно часто для приготовления органо-неорганических композитов используют полимерные амины, причем увеличение степени полимеризации полиаминов способствует повышению скорости конденсации кремниевой кислоты [123–126]. Движущей силой реакции служит не образование водородных связей, а электростатическое взаимодействие между протонированными амино- и силанольными группами. Не исключается возможность образования микроэмульсий, способствующих формированию неводных сред вокруг таких частиц, что может приводить и к определенному донорно-акцепторному взаимодействию. Композиты, осаждающиеся при



Рис. 3.14. Профиль шнека и точки локализации инъекции $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

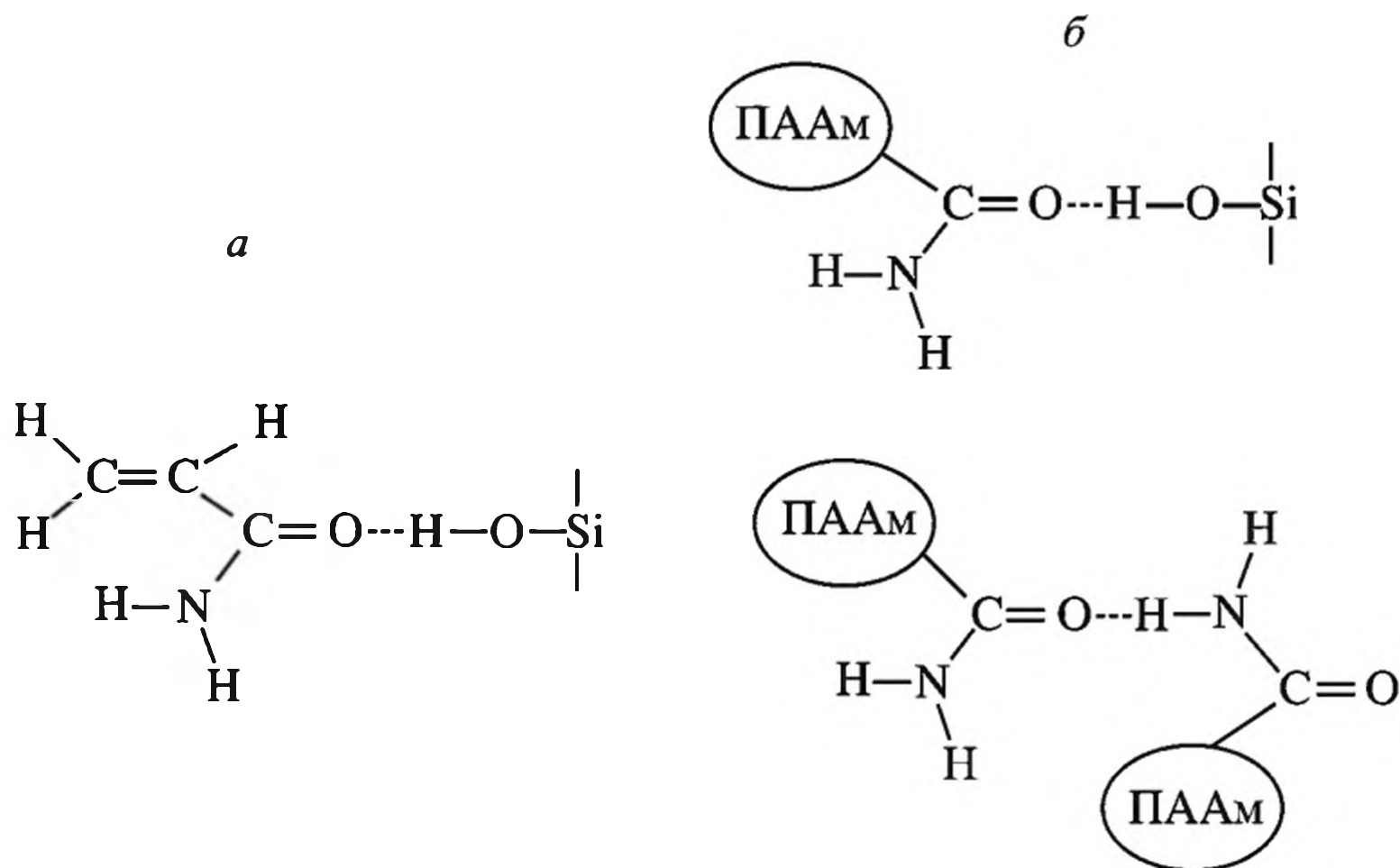


Рис. 3.15. Предполагаемая модель образования водородной связи между ТЭОС и мономером (а) и полимером (б) ПААм

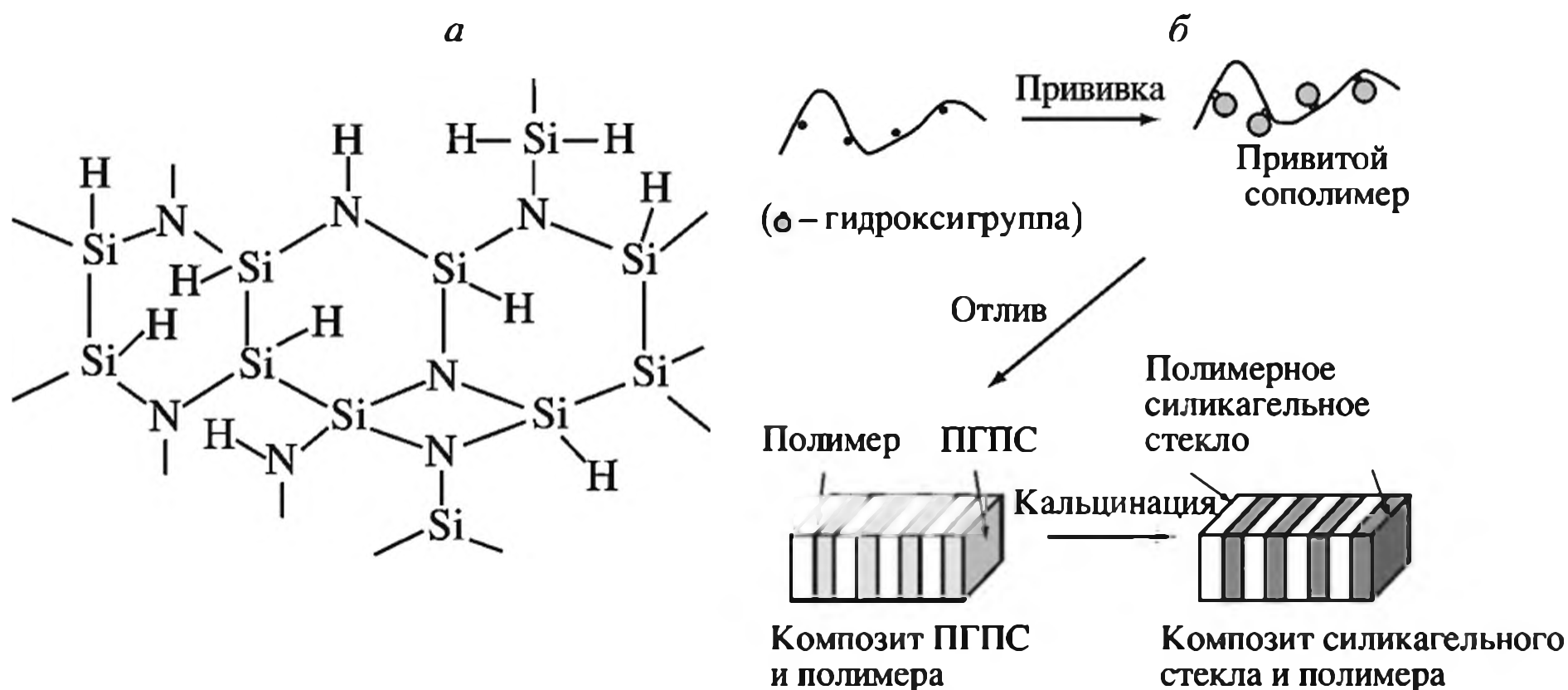


Рис. 3.16. Структура пергидрополисилазана (ПГПС) (а) и привитого полимера на его основе (б)

конденсации кремниевой кислоты в присутствии полиаминов, включают наночастицы размером 30 нм.

Интересно, что полиаминоамидные дендримеры ингибируют процесс конденсации за счет ассоциации и стабилизации олигосиликатов, а это препятствует дальнейшему росту частиц [127]. Вследствие невозможности полного ингибирования образуются коллоидные частицы, выпадающие в осадок.

Полимеры 2-(диметиламино)этилметакрилата с разной степенью кватернизации катализируют конденсацию кремниевой кислоты при нейтральных рН [128], в случае сополимера с акриламидом получаются сферические частицы размером ≈ 50 нм и положительным ζ -потенциалом [129].

Поливинилимидазол (ПВИ) оказывает специфическое влияние на конденсацию: он способен стабилизировать образующиеся частицы SiO_2 в случае высокомолекулярных фракций ПВИ и в то же время приводить к ассоциации частиц с выпадением их в осадок при нейтральных рН и избытке кремниевой кислоты [130, 131], ингибируя конденсацию кремниевой кислоты, а также ТМОС и фосфорилированный хитозан [132, 133].

Прозрачные ПС/ SiO_2 нанокомпозиты синтезированы методом полива смеси раствора гидроксилсодержащих производных ПС (типа поли(стирол-со-4-винилфенол), поли(стирол-со-гидроксиметилстирол) и др.) и пергидрополисилазана ПГПС (рис. 3.16) с молекулярной массой 700 с последующей кальцинацией смесевой пленки при 100°C [134]. Силазановые группы весьма реакционноспособны по отношению к гидроксильным, что способствует прививке полисилазана к гидроксилсодержащим полимерам и формированию прозрачного прекерамического компонента в органическом растворителе.

Органо/силикатный и органо/силикат/кобальтовый нанокомпозиты были приготовлены смешением пергидрополисилазана (ПГПС) и/или кобальтацетата с ПММА, поли-2-винилпиридином, поли-4-винилпиридином [135], ПС, модифицированным гидроксильными группами [134–136]. Термическая стабильность композитов не изменялась при гибридизации ПГПС благодаря формированию наноструктуры. Ток утечки уменьшался при гибридизации, однако показатель преломления и диэлектрическая постоянная оставались

неизменными. Толщина кремнийсодержащего покрова – десятки нанометров, поверхностная твердость таких композитов радикально (с 0.22 до 0.55 ГПа) увеличивается с повышением фракции кремния до 33.7 мас. %, морфология нанокомпозита – микрофазно-разделенная.

Таким образом, конденсация кремнийсодержащих прекурсоров в присутствии полимеров происходит с образованием стабильных органо-кремнистых частиц, включающих олигосиликатное ядро и полимерную оболочку. Рассмотрим формирование подобных нанокомпозитов в системах ПИ и ПА – важнейших инженерных пластиков, обладающих высокой термоокислительной стабильностью и превосходными механическими, адгезионными и электрическими свойствами, хорошей устойчивостью к органическим растворителям. Многие ПИ широко исследуются на предмет использования в качестве подходящих полимерных матриц, адгезивов, высокоэффективных покрытий для нанокомпозитов в аэрокосмической, автомобильной, медицинской и микроэлектронной индустрии [137–143]. Их получают [144] по схеме, приведенной на рис. 3.17.

Так, свойства полукристаллического термопластика ПА-66 могут быть улучшены наночастицами (10–100 нм) силикагеля [145–148]. Однако приготовление наночастиц с размером менее 10 нм представляет значительные трудности. В этом плане вызывают интерес полиоксиметаллаты (ПОМ) $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, $[X^{n+}M_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$ или $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$ ($X = P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV), Ce(IV)$), в которых металл ($M = W, Mo, V$) связан кислородными атомами [149–151]. ПОМ – интересный класс материалов для электрохромных, фотохромных, каталитических, энергосберегающих и биомедицинских применений, но они имеют недостаток – плохую технологичность [152–159].

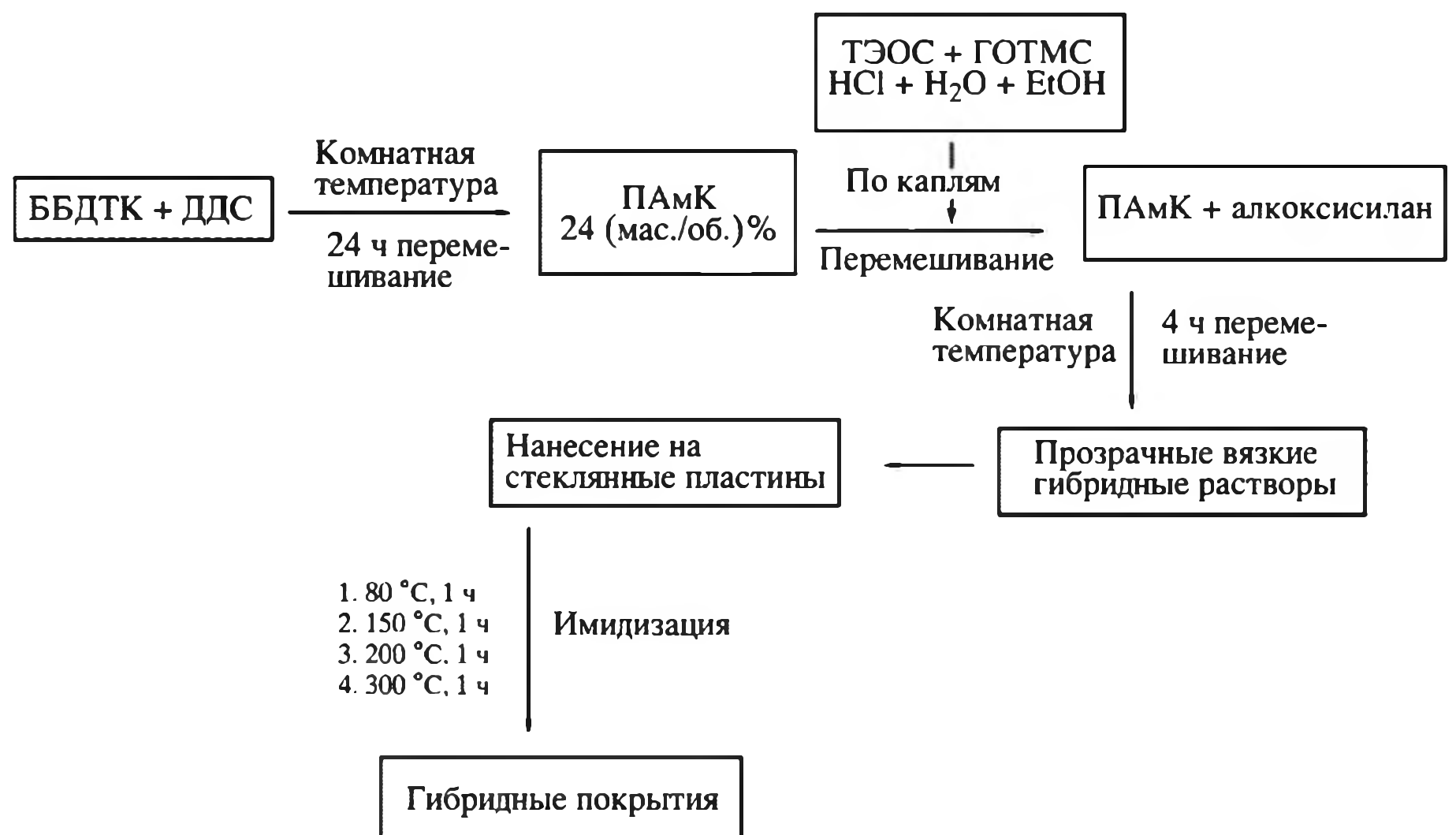


Рис. 3.17. Схема получения ПИ гибридного материала на основе полиамидовой кислоты (ПАмК)-3,3(4,4(-бензофенон диангидрида тетракарбоновой кислоты (БДТК) и 3,3'-диаминодифенилсульфона (ДДС)-SiO₂ в *N*-метил-2-пирролидоне

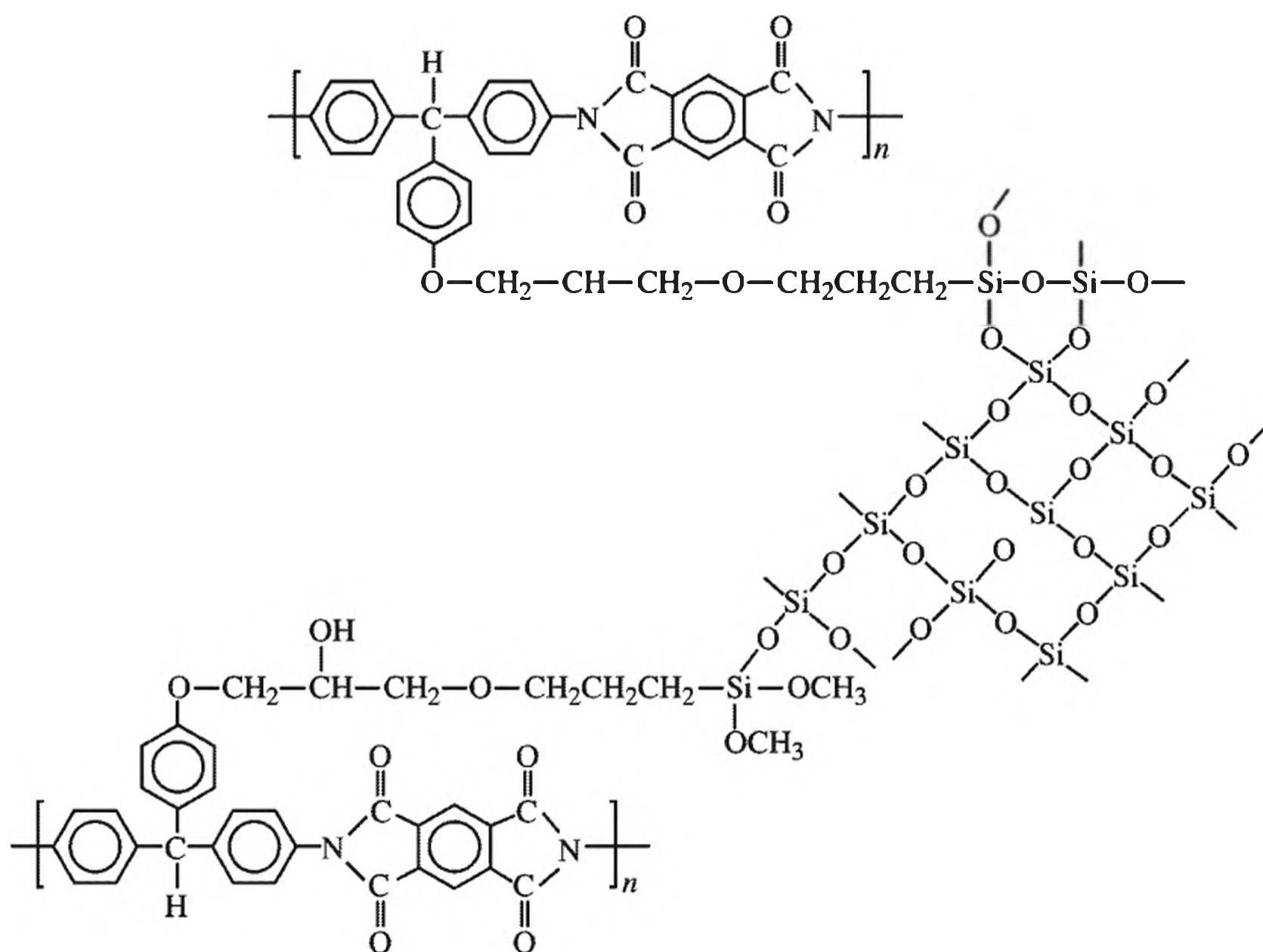


Схема 3.7. Ковалентное связывание наночастиц с полимерной цепью 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана

Сообщено [143] о синтезе нанокомпозитов на основе ПА-66 и кластеров триоксида вольфрама (WO_3), формирующих через золь-гель синтез наночастицы размером 1–10 нм [160]⁶. Комбинация WO_3 (10 мас. %) с ПА-66 приводит к интригующим результатам, например динамический модуль упругости (модуль накопления) при 258 °С увеличивается в 6 раз [161].

Вовлечение в золь-гель синтез водорастворимых полиимидов позволяет в значительной степени улучшать совместимость органо-неорганических компонентов нанокомпозита ПИ/ SiO_2 [162–165]. Нередко в такие системы вводят небольшие добавки агентов типа 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, обеспечивающих ковалентное связывание наночастиц с полимерной цепью [166, 167] (схема 3.7). Это определяет хорошую прозрачность полиимидных нанокомпозитных пленок, а также улучшает их термические и механические свойства (предел прочности и удлинение при разрыве достигают величин 91 МПа и 9.86% соответственно при содержании SiO_2 15%).

⁶ ПА-66 растворяли в 99 %-ной муравьиной кислоте при комнатной температуре, триоксид вольфрама – в растворе гидроксида натрия при $\text{pH} > 10$, который медленно добавлялся к раствору ПА-66 при перемешивании и комнатной температуре. Кислый характер ПА-66 способствовал формированию полиоксиметаллата WO_2^{4-} . Поскольку в кислой среде образующийся ПОМ приобретал отрицательный заряд, кластерные частицы связывались с протонированными цепями ПА-66. Нанокомпозит ПА-66/ПОМ выделяли осаждением при добавлении воды. Варьированием содержания исходного триоксида вольфрама (0, 1, 3, 5 и 10 мас. %) можно получать нанокомпозиты с различными свойствами.

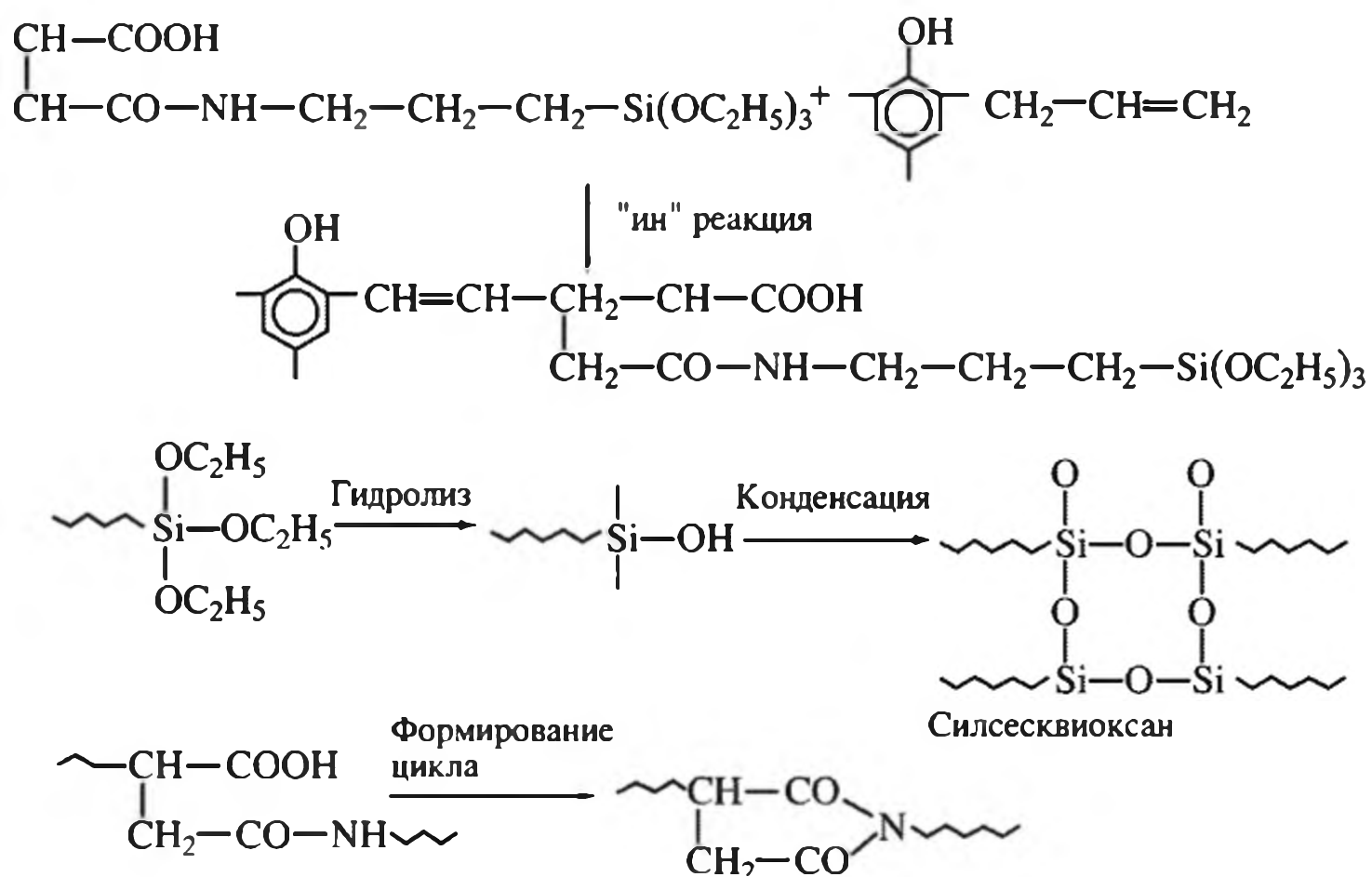
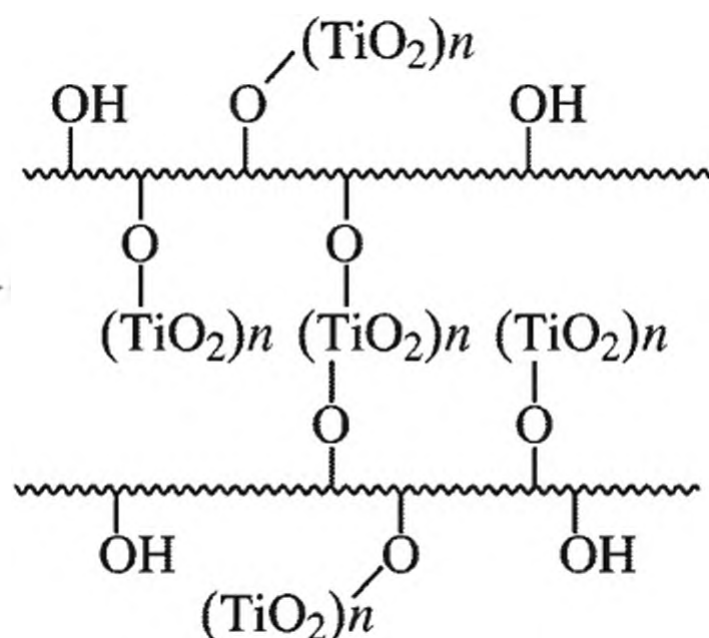


Рис. 3.18. Основные реакции получения новолачного силсесквиоксанового нанокомпозита на основе N-триэтоксисилилпропилмалеамиковой кислоты, аллиловой новолачной смолы и преполимера с триэтоксисилилпропильными группами

Золь-гель методом получены нанокомпозиты на основе бис-малеимидмодифицированной новолачной смолы /силсесквиоксана по схеме, приведенной на рис. 3.18 [168]. Термическая стабильность (температура начала их разложения превышает 550°C) и механические свойства полиимидов улучшаются введением 10 или 5 мас. % наночастиц SiO_2 . Вариация совместимости между компонентами достигается использованием различных типов диаминов. При высоком содержании неорганической фазы механические и термические свойства ухудшаются, что связывают с агрегацией частиц силикагеля в гибриде. Такие полиимиды – перспективные кандидаты для использования в микроэлектронике [169]; другие типы золь-гель продуктов подобного состава перспективны для изготовления мембран с высокими газотранспортными свойствами [170], керамики [171], невоспламеняющихся нанокомпозитов [172], материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [173, 174] и со стабильными оптическими свойствами для нелинейной оптики [175]. Широкое применение находят и полиимид-силикагелевые (0–20 мас. % SiO_2) гибридные покрытия, например получаемые из ПИ, ТЭОС, глицидилоксипропилтриметоксисилана и полиамиковой кислоты (синтезируемой из 3, 3', 4, бензофенон тетракарбонового диангидрида и 3,3'-диаминодифенилсульфона в N-метил-2-пирролидоне [144]), комбинацией золь-гель техники и термической имидизации. Твердость таких покрытий повышается с увеличением содержания SiO_2 , испытания на разрыв демонстрируют значительные улучшения, неорганические наночастицы распределены гомогенно в матрице ПИ.

Интересен метод получения нанокомпозитов на основе новолачных смол, модифицированных 4,4'-бисмалсимиодифенилмстаном, в сочетании с алкоксипроизводными титана [176]. Частицы TiO_2 , диспергированные в матрице новолачной смолы, имеют размер меньше 150 нм, однако введение титановой фазы хотя и повышает модуль при температурах ниже 200°C , но не



Высокой механической прочностью обладают полиимидные композиционные материалы с наночастицами SiO_2 или TiO_2 , формирующие трехмерные неорганические сетки. Интересный вариант синтеза подобных нанокомпози- тов – использование прекурсоров для получения полиимид-полисилсескви- оксановых (ПИ-ПОСС) композитов [177]. В частности, в ходе конденсации 1,1-бис(4-аминофенил)-1-фенил-2,2,2-трифторэтана и производных пирроме- литового ангидрида (ПА) с аминифенилтриметоксисиланом (с одновремен- ной имидизацией при 250–350 °С) получают (схема 3.8) пленки органо-не- органических гибридов, содержащие 32–70% гомогенно диспергированного SiO_2 с размерами частиц 0.5–7 нм.

Синтезированы и охарактеризованы [178] нанокомпози- ты полиимид- SiO_2 и в неводных золь-гель процессах (рис. 3.20). Наночастицы гомогенно диспергированы в матрице и это – путь к созданию упрочненных композитов. Морфология нанокомпозита контролируется как стадиями золь-гель, так и имидизации.

Фторированные олигомеры и полиамиковые кислоты с триметоксиси- лильными группами также в щелочных условиях формируют [179] наноком- пози- ты (ПАмК)/ SiO_2 . Такие матрицы хорошо стабилизируют тонкие наноча- стицы не только в водных, но и в традиционных органических растворителях.

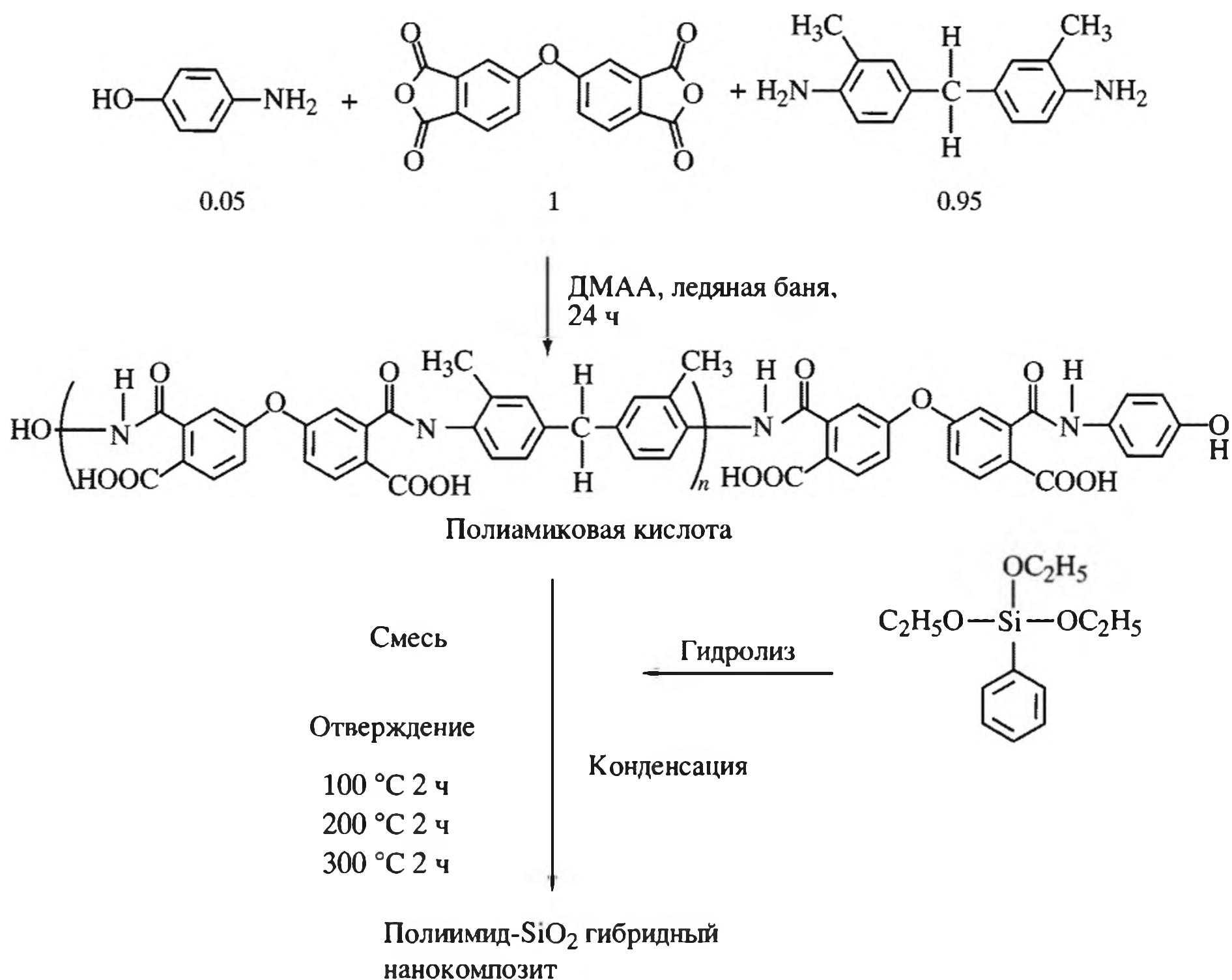


Рис. 3.20. Получение гибридных нанокомпози- тов ПИ – SiO_2 золь-гель синтезом в N,N-диме- тилацетамиде (ДМАА) с последующей термической имидизацией

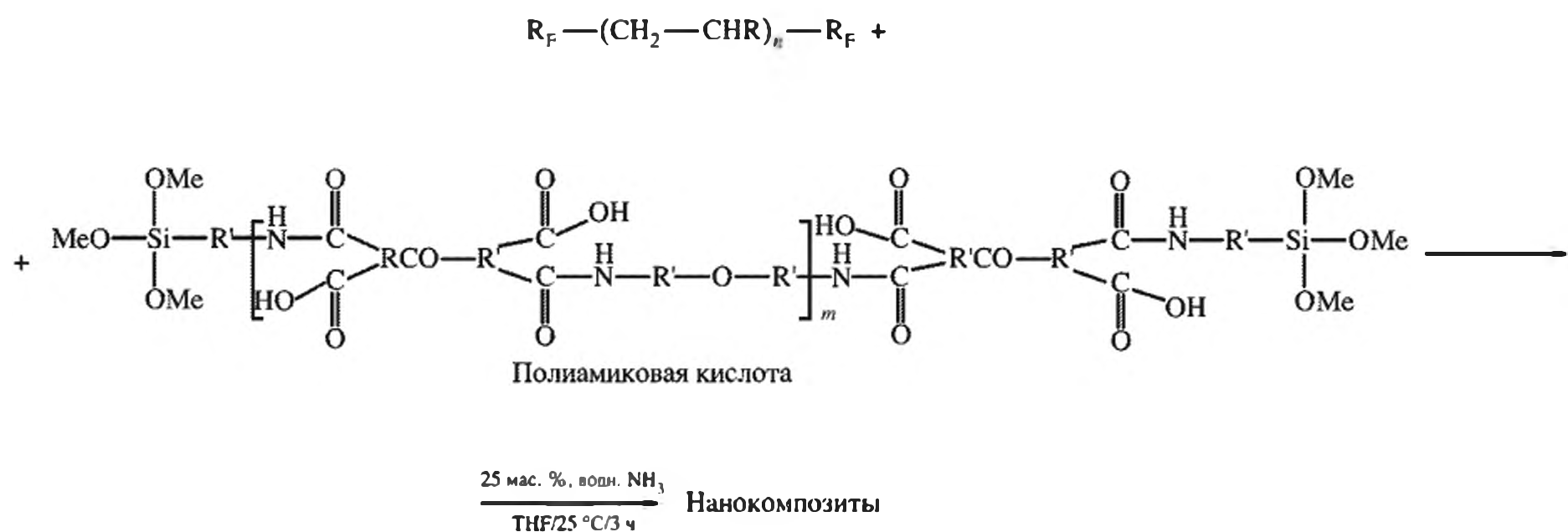


Рис. 3.21. Схема формирования нанокомпозитов на основе фторированных олигомеров

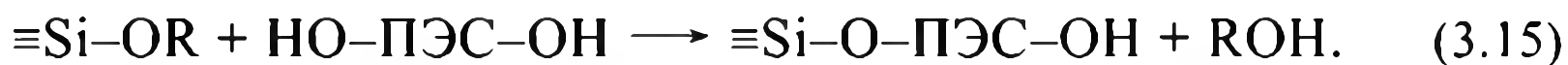
R_F – олигомер $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$; R' – C_6H_6 ; R – $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$; АСА [$M_n = 1620$], или $\text{C}(=\text{O})\text{NMe}_2$; DMAA [$M_n = 1690$], или $\text{C}(=\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$; DOBAA [$M_n = 12160$], или $\text{Si}(\text{OMe})_3$; VM [$n = 730$]

Имидизация протекает гладко, при 270°C , с образованием фторированных олигомерных/ПАмК/ SiO_2 нанокомпозитов по схеме, представленной на рис. 3.21. Нанокомпозиты подобного типа получают также на основе аналогов полиимидов – полиоксазолинов, в том числе и функционализированных триэтоксисилановыми группами.

Кратко рассмотрим основные пути получения гибридных нанокомпозитов на основе двух сетчатых полимеров, у которых органический и неорганический компоненты образуют сильные ковалентные или ионные химические связи. Наибольшее распространение для синтеза сеток такого типа получили два подхода. Первый подход – последовательное образование вторичных сеток в предварительно полученных первичных, которые при этом должны быть соответствующим образом функционализированы. Реже используются функционализированные неорганические макромеры или оксополимеры. Второй подход – одновременное формирование двух различных сеток (в том числе и взаимопроникающих) из молекулярных прекурсоров, имеющих и органическую, и неорганическую функциональность и реагирующих по различным механизмам (полиприсоединение, поликонденсация, гидролиз–конденсация и т.д.).

Сразу же акцентируем внимание на том, что эта проблема сложна сама по себе и сопряжена со множеством трудностей, исследования в этом направлении лишь начинают развиваться и, как нам представляется, окончательной ясности здесь еще нет, а число достоверно осуществленных вариантов не так уж велико. Первоначальные подходы основывались на использовании растворов полимеров, однако при образовании геля происходило неконтролируемое разделение фаз и формировался неоднородный материал. Отметим, что подобный путь используется для приготовления тонкого межфазного слоя между окисленными поверхностями Al, Si, пористого Si взаимодействием с алкоксициркониевыми комплексами, а также между такими поверхностями и поли(этилен-со-акриловой кислотой) через алкоксицирконий [113]. Золь-гель материалы, близкие к требуемому типу, получают растворением в ДМФА HO–ПЭС–ОН (ПЭС – полиэфирсульфон) и ТЭОС или ТМОС [180]: гидролиз–конденсация

тетраалкоксисиланов, катализируемые кислотами, приводят к образованию продуктов по схеме



Взаимодействие между неорганическими и органическими цепями подтверждено различными методами: доказано сшивание полиэфирсульфоновых звеньев алкоксисилановыми мостиками и формирование наночастиц при конденсации алкоксисилана с этими связующими группами (рис. 3.22).

В тех случаях, когда полимер имеет низкую поверхностную энергию и является непористым, например пленки ПТФЭ, используют активацию их поверхности отложением диоксида кремния, образующегося *in situ* из SiCl_4 и воды без химической деструкции или модификации полимера [181]. Такой прием существенно повышает адгезию кремнезема к фторполимеру из-за диффузии SiCl_4 и воды в приповерхностные слои полимера. Химическое взаимодействие между полимерными органическими и неорганическими компонентами с образованием ковалентной связи наблюдалось и в ходе золь-гель процесса в системах сополимер стирола с малеиновым ангидридом – ТЭОС в присутствии связующего агента (3-аминопропил)триэтоксисилана (см., например, [29]): формировались частицы с размерами менее 20 нм (схема 3.9). Органический сополимер действовал как компатибилизатор органо-неорганического композита. В качестве сочastaющего агента может быть использован $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ и аллилацетилацетон (3-аллил-2,4-пентандион).

Органо-неорганический химический гибридный наполнитель для стоматологического использования получают золь-гель реакцией поли[метилметакрилат-*co*-3-(триметоксисилил)пропилметакрилата] [182]. Полагают, что в этом гибридном нанокompозите полиметакрилатные цепи ковалентно связаны и равномерно распределены в кремниевых сетках на молекулярном уровне без макроскопического разделения органо-неорганических фаз. В отличие от уже упоминавшихся материалов на основе 2,2-бис(*n*-2-гидрокси-3-метакрилоксипропоксифенил)пропан/триэтиленгликольдиметакрилата, наполненных мелкодисперсным SiO_2 , в полученных золь-гель методом нанокompо-

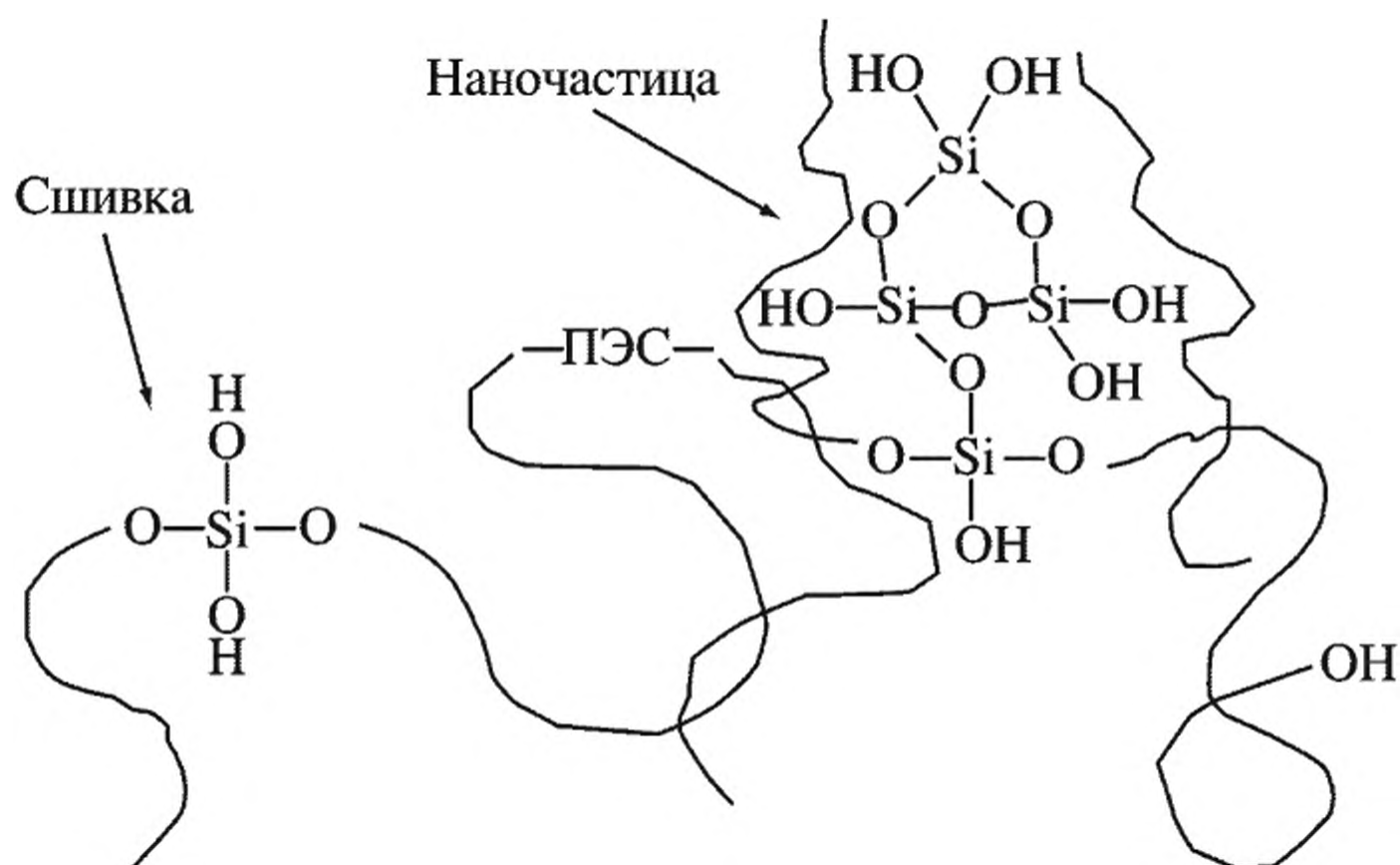


Рис. 3.22. Сшивание полиэфирсульфоновых звеньев посредством алкоксисилановых мостиков

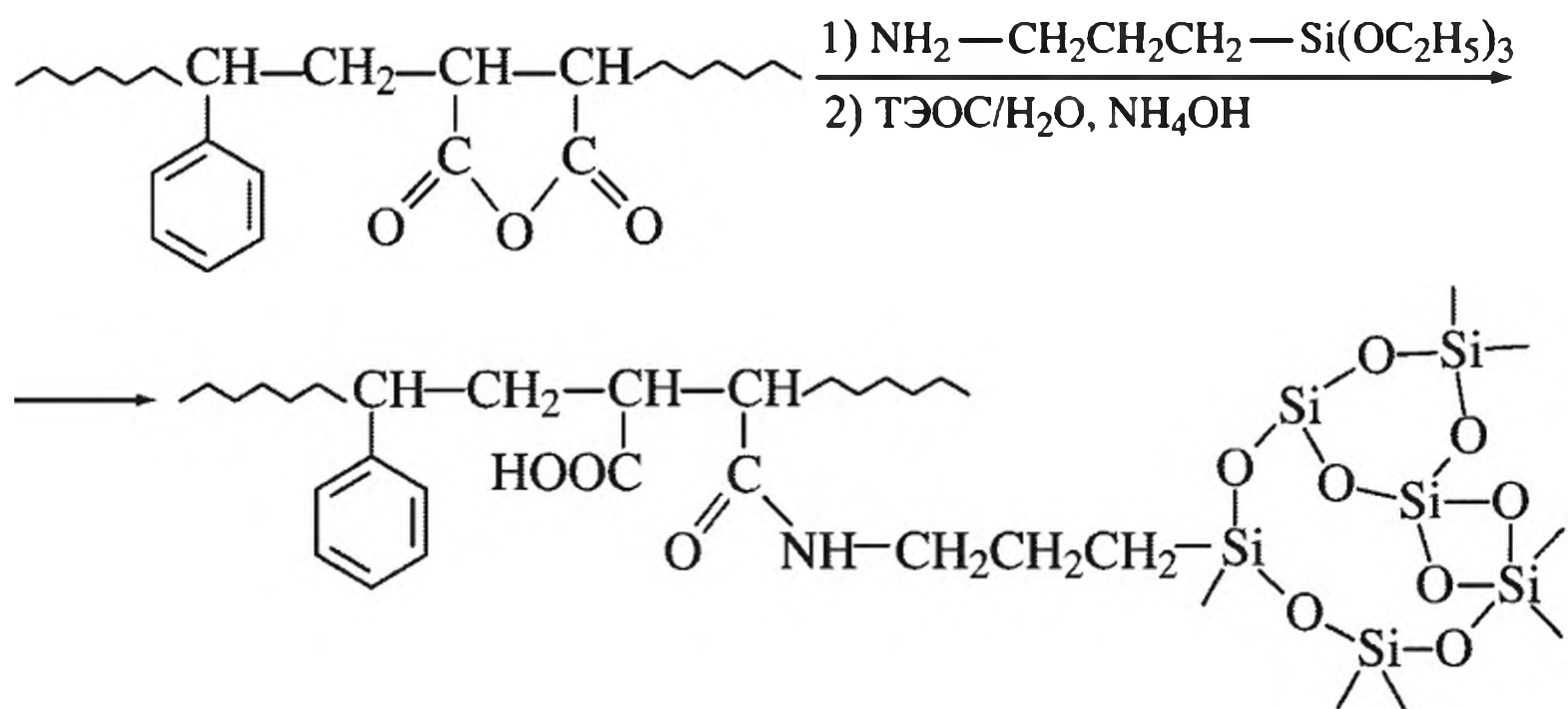


Схема 3.9. Схема золь-гель реакции поли[метилметакрилат-*co*-3-(триметоксисилил)пропилметакрилата]

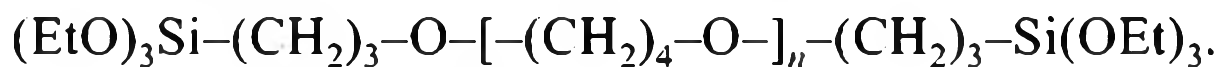
зитах имеет место более сильное межфазное взаимодействие. Поверхность полученного таким образом гибридного наполнителя изначально включает полимерный компонент, структура которого близка к матрице. Скорее всего, одним из важнейших условий гомогенности формирующегося гибрида ПС – продукт золь-гель реакции фенилтриметоксисилана является π – π -взаимодействие между бензольными кольцами ПС и модифицированного силикагеля. Вероятно, еще более сложна структурная организация композитов на основе поли(изопрен-блок-этиленоксида), в котором фазоворазделенные блок-сополимеры были смешаны с алкоксидами ((3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом и алюминийбутоксидом) в золь-гель процессе. Закрепление макромолекул ПЭО на поверхности оксидов металлов за счет Н-связей их атомов кислорода с ОН-группами поверхности происходит даже через слои координационно-связанной с этими группами воды [27]. Как правило, всегда наблюдается образование сильных водородных связей между неорганической и органической фазами. Иногда для получения гибридных гелей (типа $\text{SiO}_2/\text{ПЭО}$) модифицируют оба компонента – минеральный прекурсор и полимер. Так, для синтеза эффективных люминесцентных материалов используют 3-изоцианотриэтоксисилан и О,О'-ди(2-аминопропил)-полиэтиленоксид, который при набухании в этанольном растворе тербийнитрата и 2,2-дипиридила связывает как ион лантанида, так и лиганд. Подобным путем получают гибридные материалы, включающие не только люминесцентные, но и редокс-активные или каталитически активные центры [183]; например, кислород-селективные органо-неорганические гибридные мембраны содержат салкомин как переносчик кислорода и др.

В композитах полиамидоимид (ПАИ)/ TiO_2 , приготовленных *in situ* в золь-гель процессе (размер областей TiO_2 изменяется от 5 до 50 нм при увеличении его содержания от 3.7 до 17.9 мас. %), доказано образование водородной связи между амидогруппами ПАИ и гидроксильными группами неорганического оксида [17]. Композиционные материалы, получаемые в золь-гель процессе на основе неорганических структур и полимеров и обладающие более высокими термическими и механическими характеристиками по сравнению с исходными ингредиентами, используются также для получения оптических волноводов.

Они формируются при нанесении композита полимер–TiO₂ на стеклянную пластинку с последующей термообработкой (30 мин при 300 °С в атмосфере N₂). Преимущество получения нанокомпозитов в растворе полимера – возможность формирования прозрачных пленок благодаря предотвращению образования титановых комплексов, имеющих желтый цвет. Термическая стабильность таких материалов (содержащих 4% TiO₂) почти такая же, как и исходного полимера: потеря 1% массы в атмосфере N₂ при 461 и 463 °С соответственно. Это свидетельствует о том, что импрегнирование TiO₂ почти не изменяет термических характеристик полимера–“хозяина”. Таким образом, в некоторых случаях для образования полимер-неорганического композита достаточно простого смешения ингредиентов – раствора полиимида с золь-гель прекурсором, приводящего к разделению фаз. Фазовое разделение в таких ВПС, как правило, останавливается на стадии образования наноразмерных областей различных фаз.

Оптимальным вариантом синтеза нанокомпозитов SiO₂ – полимер с минимальной усадкой оказалась метатезисная полимеризация с раскрытием цикла и свободнорадикальным присоединением циклических спиртов [184]. Синхронное образование взаимопроникающих сеток происходило в результате конкурирующей полимеризации и гидролиза с конденсацией алкоксида кремния под действием нуклеофильного катализатора NaF (рис. 3.23). В композитах ПВП–TiO₂ последний, благодаря сильному взаимодействию с полимером, быстро кристаллизуется на стадии кальцинации. К такому же эффекту приводит добавка органических желатинирующих агентов на стадии золь-гель реакции. В случае силанов, модифицированных МАК, как уже упоминалось, происходит и сополимеризация этих мономеров – кремнийсодержащий полимер используется как матричный материал для наноразмерных частиц.

Алкоксиды титана и кремния – сшивающие реагенты для многих природных полимеров, таких как полисахариды, целлюлозные материалы, производные растительных масел и т.п. [185]. Они содержат высокоактивные гидроксильные группы, способные формировать оксополимеры. Со конденсация макромеров, содержащих триалкоксосилильные группы, с такими известными полимерами, как функционализированный ПС, полиоксазолин, ПИ, ПЭО, полиэфиркетоны, ПММА и др., включающими концевые функциональные группы, – удобный способ получения телехелатных полимерных сеток [186]. Это же относится и к политетраметиленоксиду, концевые звенья которого модифицированы триэтоксисилильными группами:



Для рассмотренного выше метода сополимеризации алкоксипроизводных титана с акриловой кислотой имеется альтернативный способ, заключающийся в полимераналогичных превращениях – реакции этерификации ПАК и Ti(OR)₄ (схема 3.10). В тех случаях, когда молярное соотношение Ti(IV)/COOH < 1, т.е. при недостатке Ti(OR)₄, образуются трехмерные структуры кластеров, упрочняющих полимеры (схема 3.11). Их структура близка к



Схема 3.10. Реакция этерификации полиакриловой кислоты с Ti(OR)₄

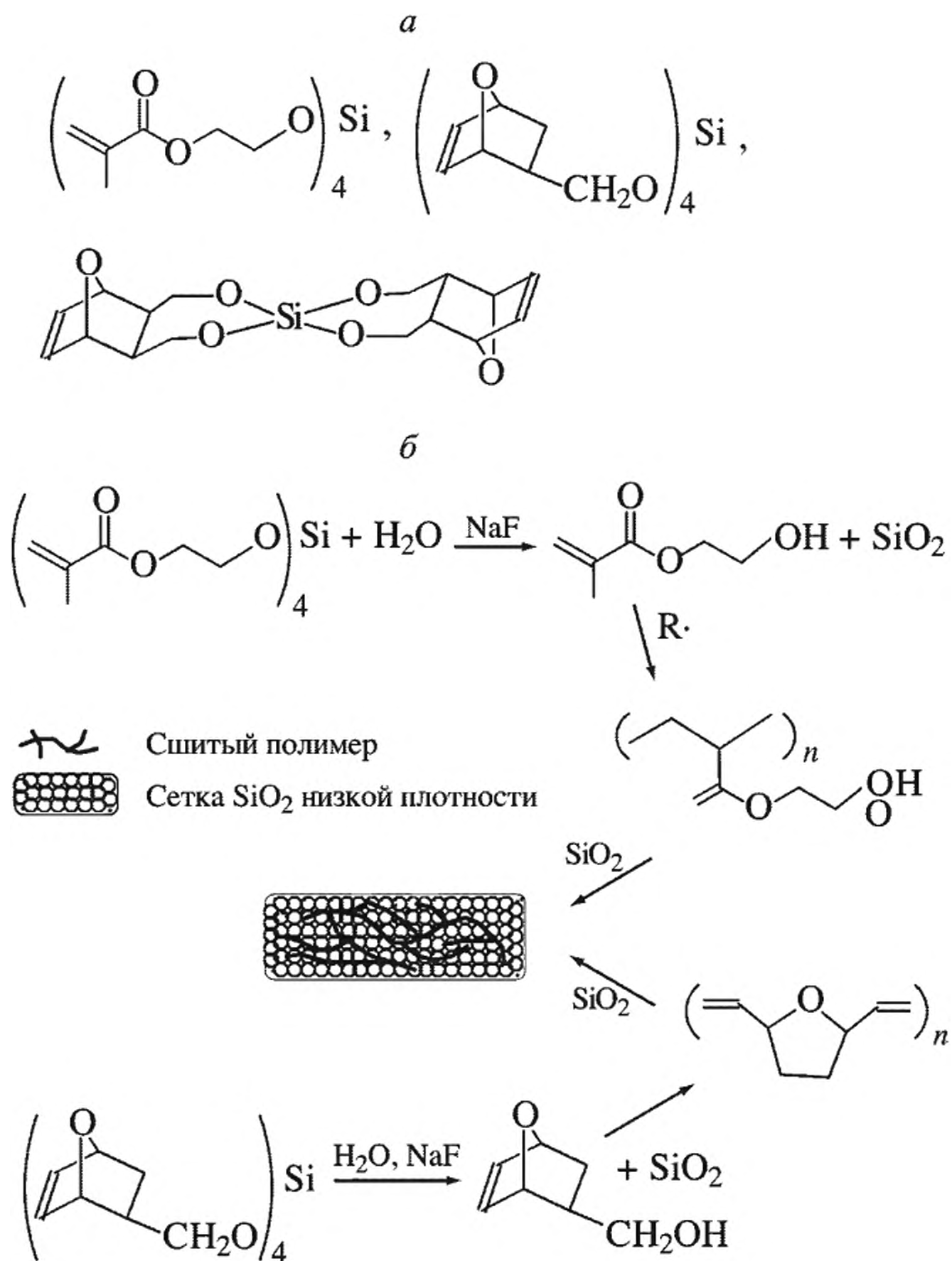


Рис. 3.23. Модифицированные прекурсоры алкоксидов Si (*a*) и схема реакций формирования органо-неорганических взаимопроникающих сеток (*б*)

1 – сшитый полимер; 2 – сетка SiO₂ низкой плотности

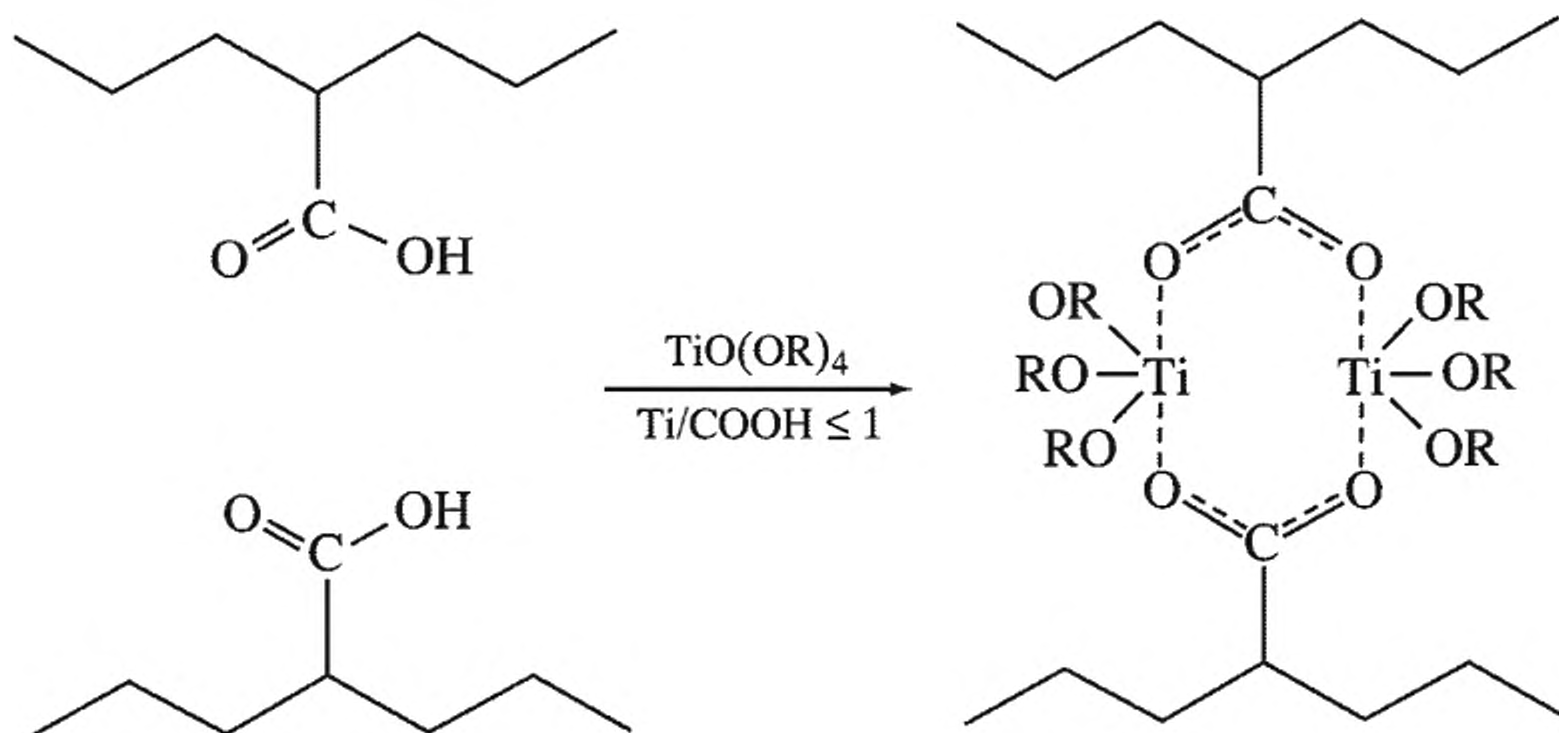


Схема 3.11. Образование сшитых структур с участием Ti(OR)₄

композитам, получаемым на стадии сополимеризации соответствующих мономеров (ср. со схемой 3.4). Наноккомпозиты на основе TiO_2 синтезировали гидролизом $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$, растворенного в обратных мицеллах, образованных изеооктаном и натриевой солью бис(2-этилгексил)сульфоянтарной кислоты (АОТ) и содержащих расчетное количество воды. При этом $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ медленно диффундировал в мицеллы, гидролизовался и конденсировался в них как в микрореакторах, образуя наночастицы. Последние экстрагировались и диспергировались в растворе фторированного ПИ.

Отметим еще одну интересную возможность использования золь-гель полимерного синтеза. Речь идет о формировании неорганических покрытий на поверхности полимерных материалов. Этот подход может быть продемонстрирован на примере образования мультикомпонентных микросфер $\text{Ni}/\text{ПС}/\text{TiO}_2$ [187]. Предварительно синтезированные наночастицы Ni покрывались оболочкой ПС в ходе радикальной полимеризации стирола, после чего гидролизом $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ формировалось неорганическое покрытие. Такой многослойно покрытый материал обладал высокой чувствительностью (откликом) к электрическому и магнитному полям [188–191]. Наночастицы благородных металлов, покрытые TiO_2 , находят применение в фотокатализе [192]; это же относится и к наночастицам TiO_2/Ag [193, 194]. Такие гетероэлементные наноккомпозиты будут рассмотрены в разделе 3.4.

Разумеется, представленным кратким анализом не исчерпывается все многообразие гибридных наноккомпозитов, получаемых “полимерной” золь-гель техникой. Такое перечисление лишь дает представление о возможностях метода.

3.4. Гибридные наноккомпозиты на основе гетероэлементной оксид/оксидной керамики

Методом золь-гель синтеза получают пленки или порошки, состоящие из бинарных и тройных оксидов (несиликатная мезоструктурированная керамика). Обычно в силикатные матрицы внедряются следующие гетероэлементы: алюминий [195, 196], цирконий [197, 198], кальций [34, 199, 200], железо [201], палладий [202], фосфат-ионы [203] и др. Однако наиболее популярна уже упоминавшаяся керамическая смесь оксидов Si-Ti , Ti-Zr [204–215]. Золь-гель синтез проводится при низких температурах и позволяет осуществлять строгий контроль за соотношением элементов и их гомогенным распределением в образующихся наноккомпозитах. Так, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -наноккомпозиты (с размерами $\approx 10\text{--}50$ нм) получены на основе перфторсульфонатных иономеров, а $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ наноккомпозиты образованы из $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$ в матрицах сополимера стирола с 4-винилфенолом и др. Такой путь удобен и для синтеза Ti , Ta и Nb биметаллических наноккомпозитов, представляющих интерес для каталитического применения (см., например, [216, 217]) и даже тройных типа Ti-Zr-Sn , Ti-Zr-Al , а также комплексных оксидов типа перовскитов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, Ga-Si-O-материалов, включающих кислотные центры (как хорошие прекурсоры для новых катализаторов) брэнстедовских кислот и многие другие. Наибольшее значение из них имеют циркон ZrSiO_4 (иначе $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$), получаемый из $\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Zr}(\text{OPr}')_4$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с последующей

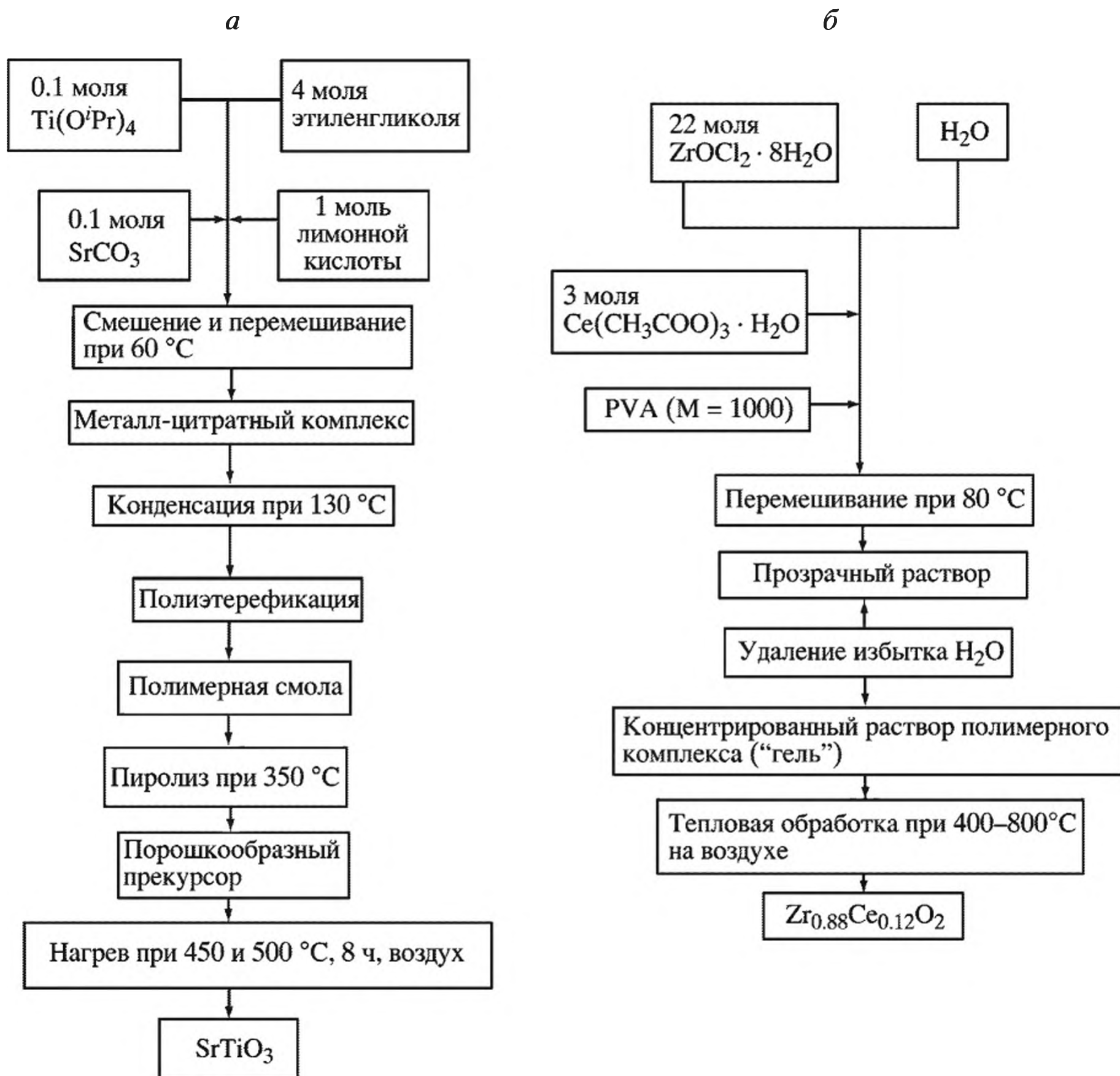


Рис. 3.24. Блок-схема получения SrTiO_3 (а) и $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ (б)

термической обработкой, а также V- или Ni-цирканы. Различными методами синтезируют SrTiO_3 [218] (рис. 3.24, а) и циркон с добавками 12 мол.% CeO_2 (рис. 3.24, б).

В одну стадию получают и полтитаносилоксаны, осуществляя совместный контролируемый гидролиз $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{Ti}(\text{O-Pr})_2(\text{acac})_2$. Выстраивается лестничный полимер, содержащий цепсообразующие звенья Si-O-Si и Si-O-Ti , соотношение между которыми зависит от условий синтеза и может достигать 10, который определяет время гелеобразования и возможность получения волокна методом прядения: керамические волокна получают отжигом материала при $500\text{--}900^\circ\text{C}$. Гибридный пленочный материал приготовлен в процессе, включающем фазовое разделение TiO_2 гидролизом и конденсацией тетраизопропоксида и 3-(метакрилоилокси)пропилтриметоксисилана (рис. 3.25) с избытком водного раствора кислоты при повышенной (80°C) температуре и различном молярном соотношении Ti/Si и варьируемом времени старения [219]. Селективные сорбенты типа $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ -добензо-18-краун-6 использу-

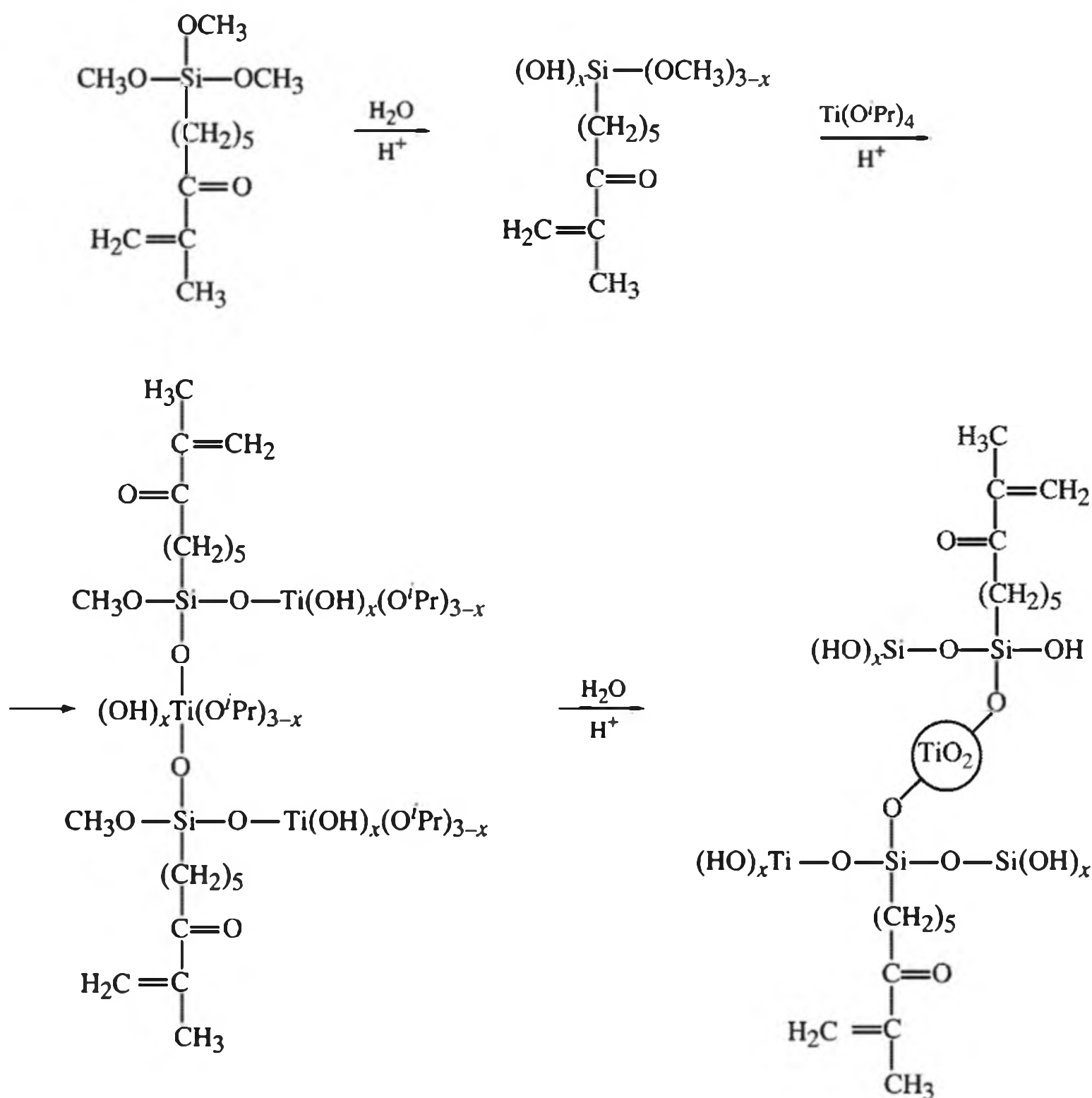


Рис. 3.25. Схема образования гибридного Si-Ti-нанокompозита

ются для извлечения и концентрирования щелочно-земельных, редкоземельных катионов металлов из отходов различного происхождения (технологии атомной энергетики, ядерный топливный цикл, утилизации отработанного ядерного топлива и т.п.). Нанопленки, содержащие нанокристаллический TiO_2 , не имеют трещин, их диэлектрическая постоянная (5.0–7.1) зависит от состава.

Для получения смешанных металлоксидов, например $\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{Zr}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_2$, 10%-ного CuO/TiO_2 , допированных Nb_2O_5 и др., широко используется и аэрозольный процесс [199]: спрэй-сушка – удобный путь синтеза порошков с высоким нагружением гетероэлементов, приводящий к широкому варьированию свойств, таких как улучшение гидротермической стабильности (Al или Zr инкорпорация), усиление биологической активности (введение Ca и/или фосфатов), каталитических свойств (добавка Pt, Au, Zr и Al), термической стабильности (внедрение Zr), электропроводности (Ru, допированный Nb_2O_5) и др. При спрэй-сушке локализация гетероэлементов, введенных в исходный раствор как молекулярный прекурсор, очень чувствительна к их реакционной способности, взаимодействию со структурирующим агентом и кремнийполимерами [220–233].

Когда концентрация гетероэлемента в растворе увеличивается, ключевую роль в финальной локализации металлоцентров начинают играть захватываемая емкость структурируемого агента и кремниевого олигомера. При низкой концентрации гетероэлемент обычно гомогенно распределен в конечных частичках. При больших концентрациях наблюдаются мезоструктуры чистого кремнезема, не влияющие на инкорпорацию малого количества металла. Однако с повышением концентрации гетероэлемента проявляется тенденция к реорганизации структуры. Предельное количество одного гетероэлемента обусловлено его способностью к взаимодействию с кремниевым олигомером или со структурирующим агентом. Такое взаимодействие исключает неорганически-неорганическое или органо-неорганическое фазовое разделение до тех пор, пока имеет место радиальный градиент концентрации, обусловленный высушиванием капель. Если притяжения слабы или способность к захвату кремнийоксидных олигомеров и/или сурфактанта подавляется (например, введением гетероэлемента высокой концентрации), гетероцентры могут мигрировать быстрее, чем силикагельные олигомеры вдоль радиального градиента концентрации, и концентрационный градиент гетероэлемента или его фазовое разделение могут происходить в центре частицы. Концентрационный градиент может служить как ограничением для некоторых применений, так и искусно использоваться для one-pot формирования частиц со структурой ядро-оболочка (например, для контролируемой доставки лекарств или для зародышеобразования функциональной наночастицы в центре такой частицы, как магнетит). Разновидность метода – газопламенный спрей-пиролиз, используемый, например, для получения нанокомпозитов на основе MgO-ZrO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ [224–227].

Основное препятствие для эффективного использования оксид/оксидной нанокерамики – прецезионный контроль за условиями синтеза и дороговизна металлоорганического прекурсора, что приводит к ее удорожанию. Менее дороги этерифицированные производные, которые используются во многих областях золь-гель техники. Например, многокомпонентные нанокомпозиты $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ или Co^{2+} допированный $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ – нанокомпозиционные материалы состава 5% NiO – 6% Al_2O_3 – 89% SiO_2 или 0.2% CoO – 4.8% NiO – 6% Al_2O_3 – 89% SiO_2 получают по схемам, приведенным на схеме 3.12 и рис. 3.26 соответственно [228].

Наночастицы растут в аморфных матрицах SiO_2 при нагревании высушенного геля от 60 до 800 °C со скоростью 1 град/мин. По данным ПЭМ, NiAl_2O_4 и его кобальт-допированные нанокристаллы равномерно распределены в матрице аморфного SiO_2 , их средний размер составлял ~ 5–8 нм.

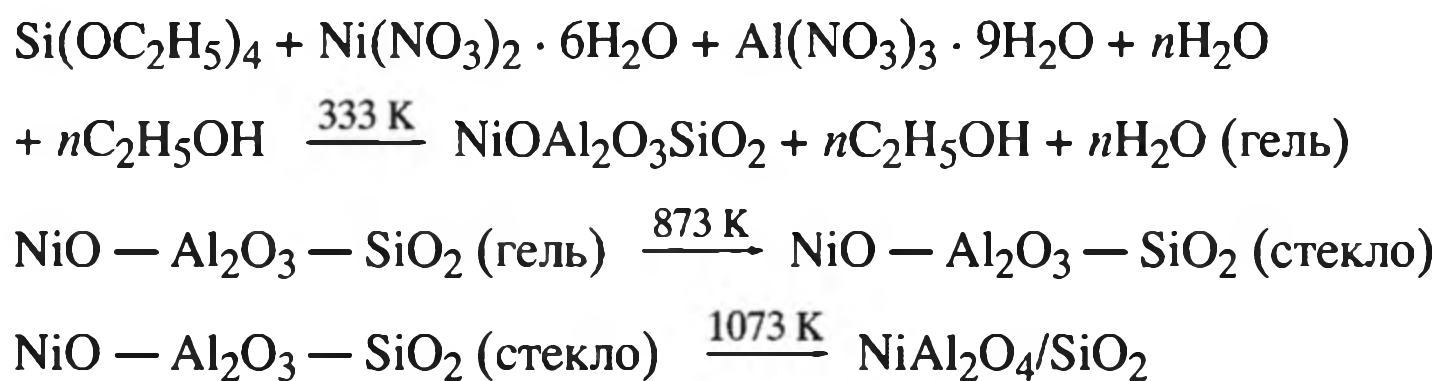


Схема 3.12. Схема реакций получения Ni-допированных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ керамических нанокомпозитов

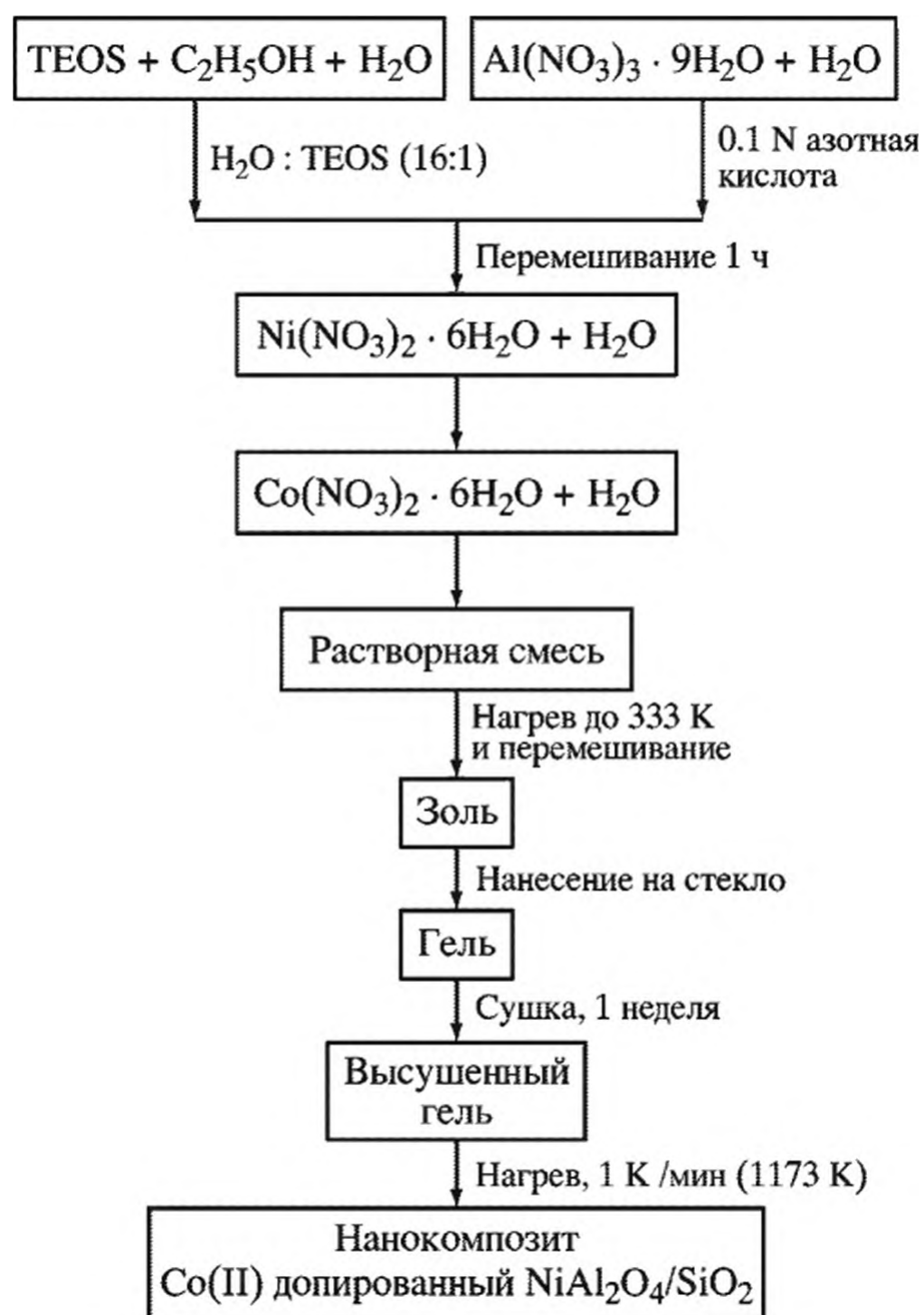


Рис. 3.26. Блок-схема синтеза нанокompозита Co(II), допированного в золь-гель синтезе $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Материалы со структурой оксидных шпинелей привлекают пристальное внимание в науке о материалах, поскольку обладают интересными свойствами, такими как магнетизм, полупроводниковые и каталитические свойства, жаростойкость в широкой области температур, а также являются окрашенной керамикой. В металлалюминатах со шпинельной структурой общей формулы MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}$) два металла M(II) и Al(III) – катионы, имеющие соответственно тетраэдрическую и октаэдрическую конфигурацию. В шпинельной структуре распределение различных катионов вдоль доступных тетраэдрических и октаэдрических мест определяется соответствующим энергетическим предпочтением, которое зависит от постоянной Маделунга, размера иона, поляризации аниона, температуры кальцинации и др. [229–235].

На основе полимер-производных получают структурные керамики для высокотемпературного применения [236–244]. Например, карбонитрид кремния (SiCN) проявляет окислительную устойчивость при повышенных температурах, крип (ползучесть при сжатии) появляется лишь при высоких температурах [245], оксикарбид кремния (SiOC), синтезируемый трансформацией полимер-керамики на основе полисилоксана, является высокотемпературоустойчивым материалом. Это же относится [246] и к керамике на основе оксикарбида кремния, допированного гафнием (рис. 3.27).

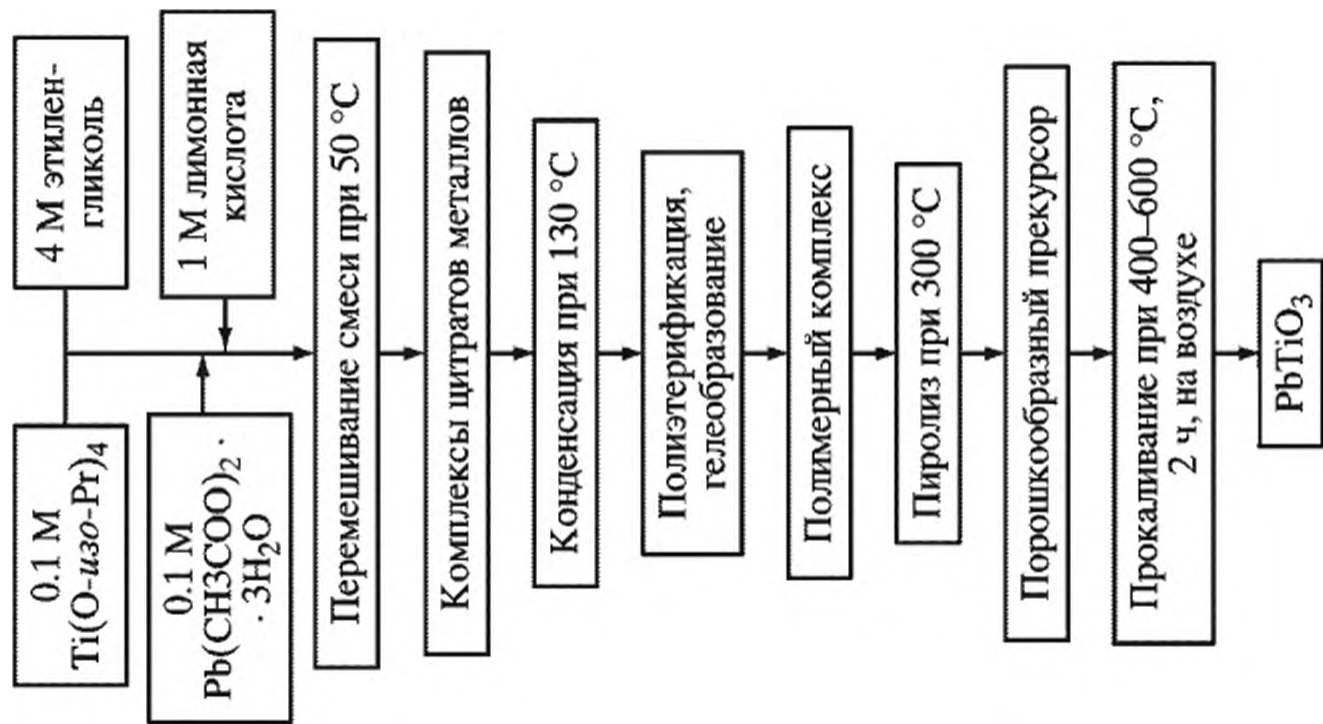
В ходе совместного синтеза (“в одном горшке”) в мезоструктурированные микрочастицы могут быть введены различные типы органических или гибридных компонентов, например флюоресцирующие красители (родамин Б, спиропиран или спирооксазин [258]), фенантролиновые Eu(III), Tb(III) комплексы [259] и другие агенты, обеспечивающие прозрачные фотохромные пленки с пропусканием 97–100%.

Стабильные гомогенные $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ нанокompозиты с тонкой зернистостью и фазовыми доменами получены новым, “пенистым”, способом. Этот процесс реализуется с использованием недорогих прекурсоров в мягких условиях в низкоплотных гомогенных органических пенах, преобразование которых с соответствующими оксидами достигается низкотемпературной кальцинацией с последующей высокотемпературной посткальцинацией. Образование метастабильного аморфного интермедиата в ходе кальцинации как раз и является критическим для образования тонкой структуры оксид/оксидных нанокompозитов [260]. Конкретное осуществление такой процедуры может быть сведено к следующему. Нанокompозиты $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ были приготовлены из соответствующих нитратов по реакции этерификации этиленгликоля и лимонной кислоты. При выделении закиси азота образуется пена, а при кальцинации из нее формируется нанокompозитный порошок экстремально тонкой дисперсии. Удивительно, но такая микроструктура сохраняется в ходе посткальцинации и консолидации при термообработке под давлением и является результатом конкурентной кристаллизации и фазового разделения. Гомогенное распределение доменов субмикронной фазы доказано в системах $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ [224] и $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ [261]. Композит, содержащий около 90 мол. % MgO , приготовлен из соответствующих количеств водных растворов 0.5 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (7 ммоль) и 0.5 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (33 ммоль), лимонной кислоты (40 ммоль) и этиленгликоля (13 ммоль) и помещался после перемешивания в нагретый до 200 °С термошкаф. После измельчения формировался бесцветный композитный материал с фазами MgO и Y_2O_3 .

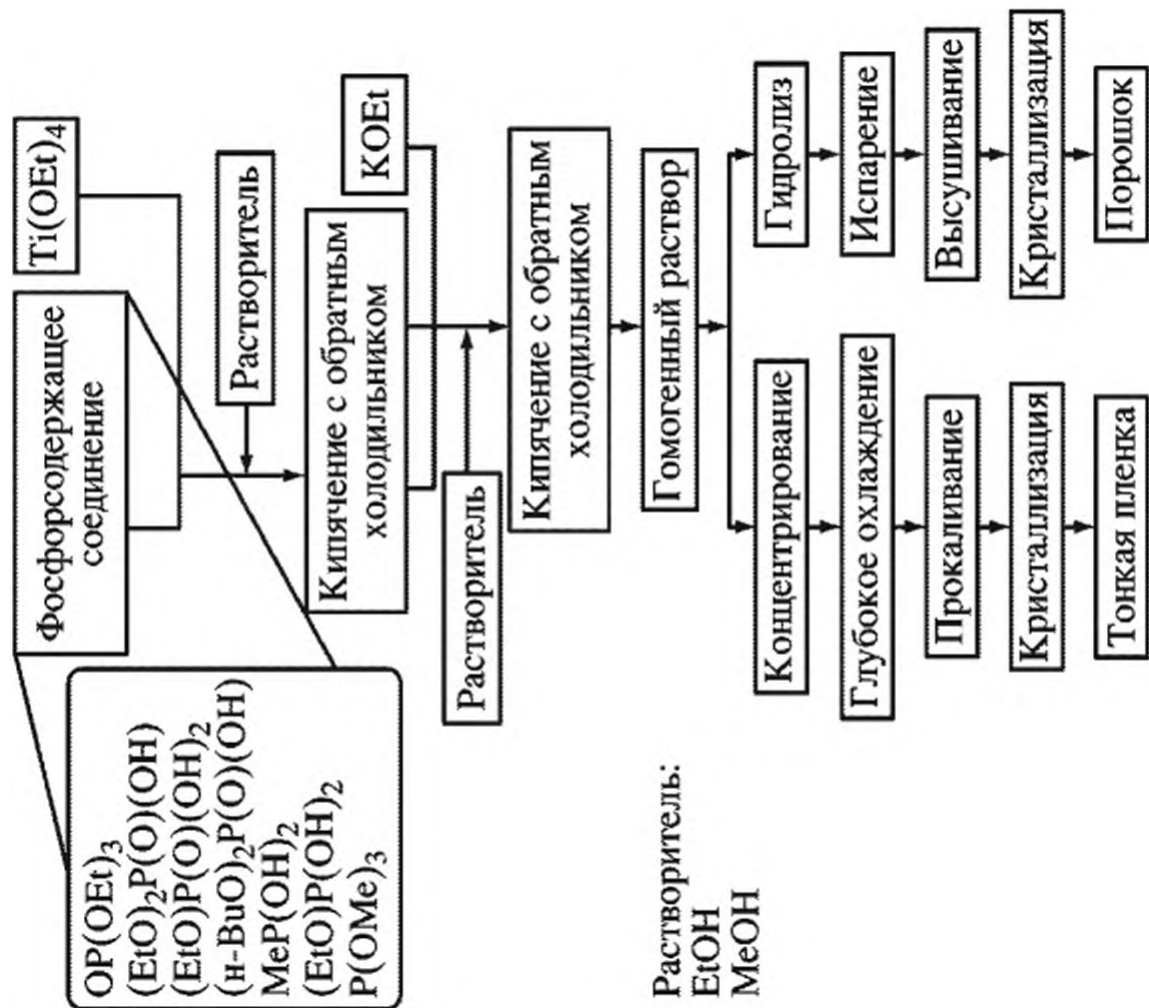
Стабилизированную иттрий-циркониевую керамику (YSZ) получают из $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; YSZ включал 3 мол. % Y_2O_3 [262]. Покрытие углеродных нановолокон иттрий-циркониевой керамикой образует проводящую керамику (120 % об. YSZ на углеродное волокно). Такой материал, обладая превосходными механическими, термическими и электрическими свойствами, находит практическое применение. Основное ограничение в приготовлении композитов этого типа – трудности в гомогенном распределении фаз с непохожими свойствами наноуглеродных волокон и цирконила вследствие плохого взаимодействия между ними. Поэтому их готовят плазменным спеканием смеси порошков или покрытием поверхности нановолокон мокрым химическим путем [263–268].

Таким образом, свойства продуктов, получаемых по золь-гель методу, зависят и от дополнительно вводимых модифицирующих добавок и высокодисперсных наполнителей, которыми могут быть наночастицы металлов или их прекурсоры. Из других многочисленных примеров такого типа выделим лишь несколько [29]: ксерогели $\text{SiO}_2 \cdot x\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Cu/Ni}, \text{Co/Ni}, \text{Co/Cu}$), получаемые гидролизом систем ацетаты металлов/ТЭОС ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Gd/Pt}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$), устойчивые нанопленки $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ и др. [269–273].

а



б



в

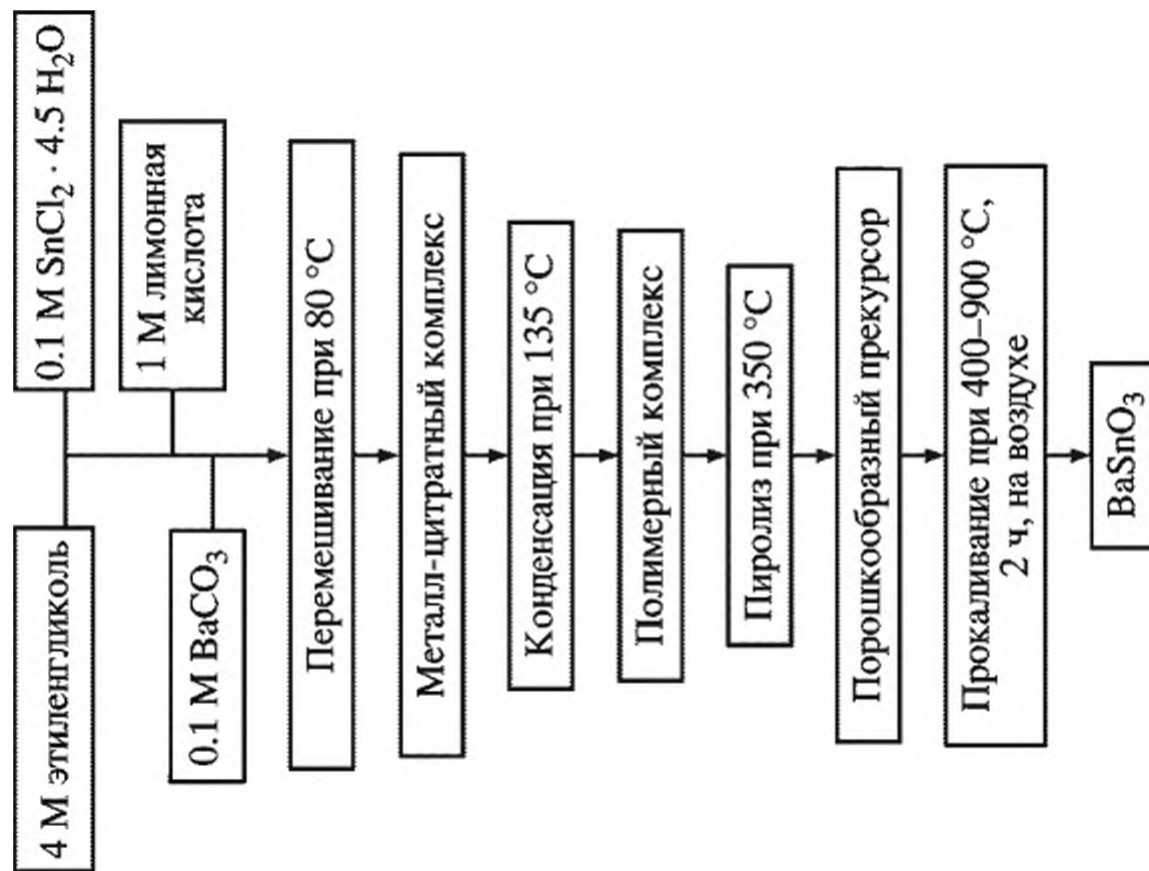


Схема 3.13. Блок-схема получения $A^{2+}B^{4+}O_3$ -керамики

Описание см. в тексте

Исходя из ТЭОС, $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$, ПАВ и NaOH с использованием солей хрома или ванадила ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) получены уже отмечавшиеся темплатные материалы М-МСМ-48, где $\text{M} = \text{Ti}$ (S_{sp} для $\text{M} = \text{Ti} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} \sim 2,5 \text{ нм}$), а также $\text{M} = \text{Cr}$ [17]. Их отличительное свойство – увеличение степени конденсации кремнеземного каркаса (на $\sim 25\%$) при включении ионов гетерометаллов. Подобная процедура использована и для выращивания ультратонких барий-ферритных порошков, а также LiZn-ферритных тонких пленок, кобальт-феррита CoFe_2O_4 и многих других.

И все же наиболее распространено в синтезе керамики гетерометаллического типа применение полимеризационного метода для получения перовскитов со структурой ABO_3 . Встречающийся в природе минерал перовскит CaTiO_3 имеет псевдокубическую кристаллическую решетку; при этом большие катионы располагаются по углам ячейки, маленькие – в центре, а ионы кислорода – в центре граней. Традиционный путь получения перовскитов (например, PbTiO_3 ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ -керамика)) искусственным путем – твердофазное смешение в мельницах PbO и TiO_2 и последующее прокаливание при температурах выше 600°C (ex situ получение). Однако такой процесс сопровождается образованием фазы нежелательного и токсичного PbO . Золь-гель синтез (схема 3.13, а), при котором используется комплексообразование компонентов с лимонной кислотой и полиэтерификация этиленгликолем с последующими полимеризацией (при 160°C) и пиролизом, свободен от этих недостатков. При этом могут быть получены тонкопленочные формы со свойствами блочного материала.

Полимеризационным путем получают барийстаннат со структурой перовскита BaSnO_3 – пиролиз предварительно полученного цитратного комплекса $\text{BaSn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (схема 3.13, в) с размером частиц 80–100 нм, а также других многокомпонентных керамик типа перовскита (см., например [28]): монодисперсных наночастиц BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, NdAlO_3 ($\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ -керамика), ZrO_2/X ($\text{X} = \text{CeO}_2$, Y_2O_3 , Y_6WO_{12}), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и даже высокотемпературной сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [274]. В результате полимерных синтезов с последующим разложением органической фазы при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и кальцинацией при $400\text{--}900^\circ\text{C}$ получают оксиды молекулярного уровня гомогенности и высокой степени чистоты. Здесь отметим лишь возможность получения таким путем однофазных тонких пленок KTiOPO_4 (обладающих высокой термической стабильностью и замечательными оптическими свойствами, что позволяет использовать их в нелинейной оптике) с применением в качестве прекурсоров $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, KOEt и различных источников фосфора (схема 3.13, б), оптимальный из которых – $(n\text{-BuO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ (см. [15]).

К этой же группе нанокомпозитов могут быть отнесены и гетерополиметаллаты типа кислот Кеггина: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ – сферы с диаметром $\sim 1 \text{ нм}$, включенные в органо-неорганические структуры и обладающие хорошими электрохимическими свойствами для потенциального использования в голографии. Нанокомпозиты получают двумя способами: смешением этих частиц с ТЭОС (при соотношении $\text{W}/\text{Si}_{\text{алкоксид}} = 0.2\text{--}0.6$) и тетраэтиленгликолем или же введением их в органосиланы. Идеализированная структура таких материалов показана на рис. 3.28.

Перспективный способ – полимеризационные превращения специфических кластеров – оксометаллатов, звенья которых $\text{W}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ включены

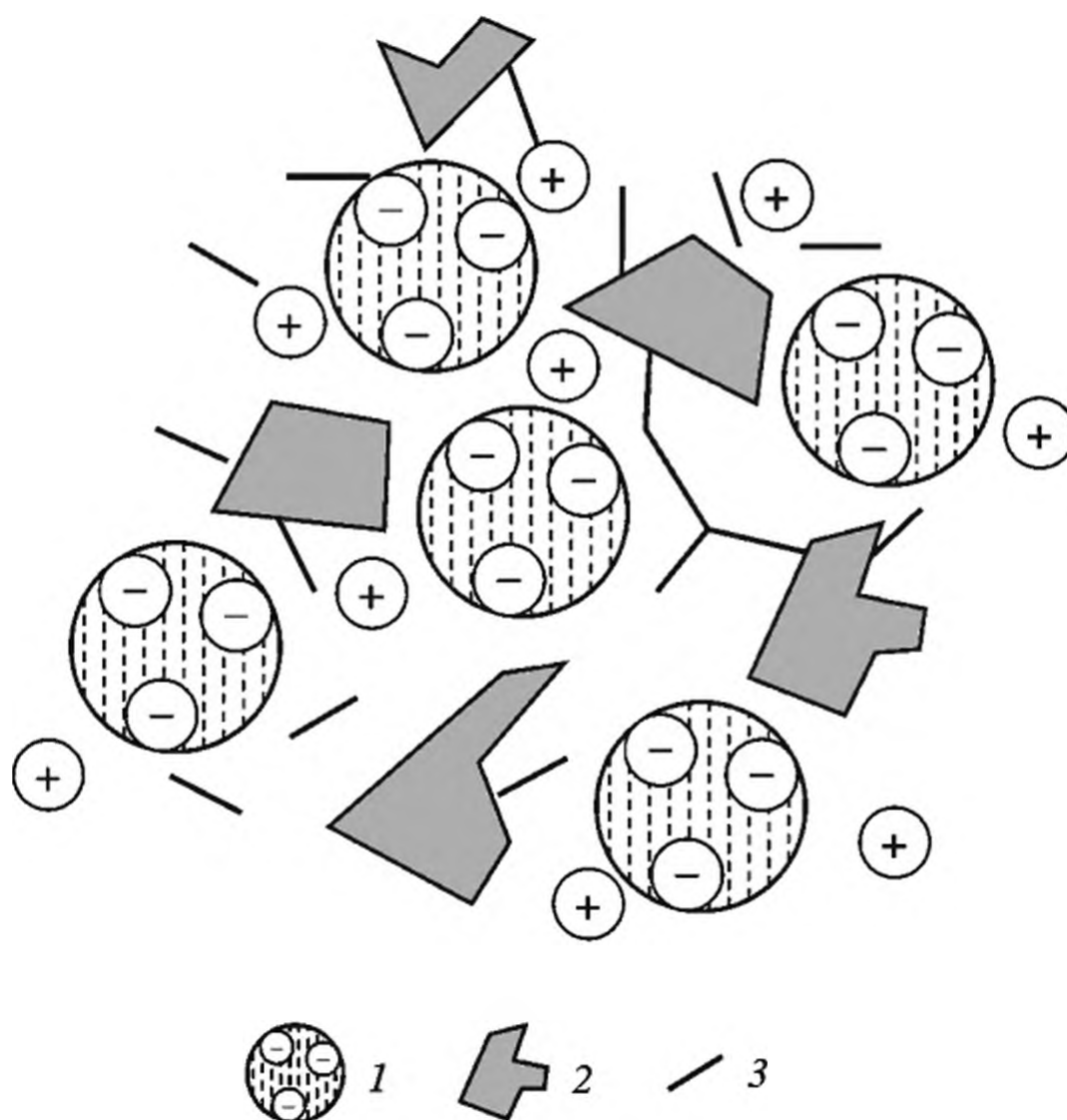


Рис. 3.28. Идеализированная структура органо-нсоганических нанокомпозитов на основе полиметаллатов

1 – полиметаллат; 2 – SiO_2 -кластер; 3 – полиэфирная цепь

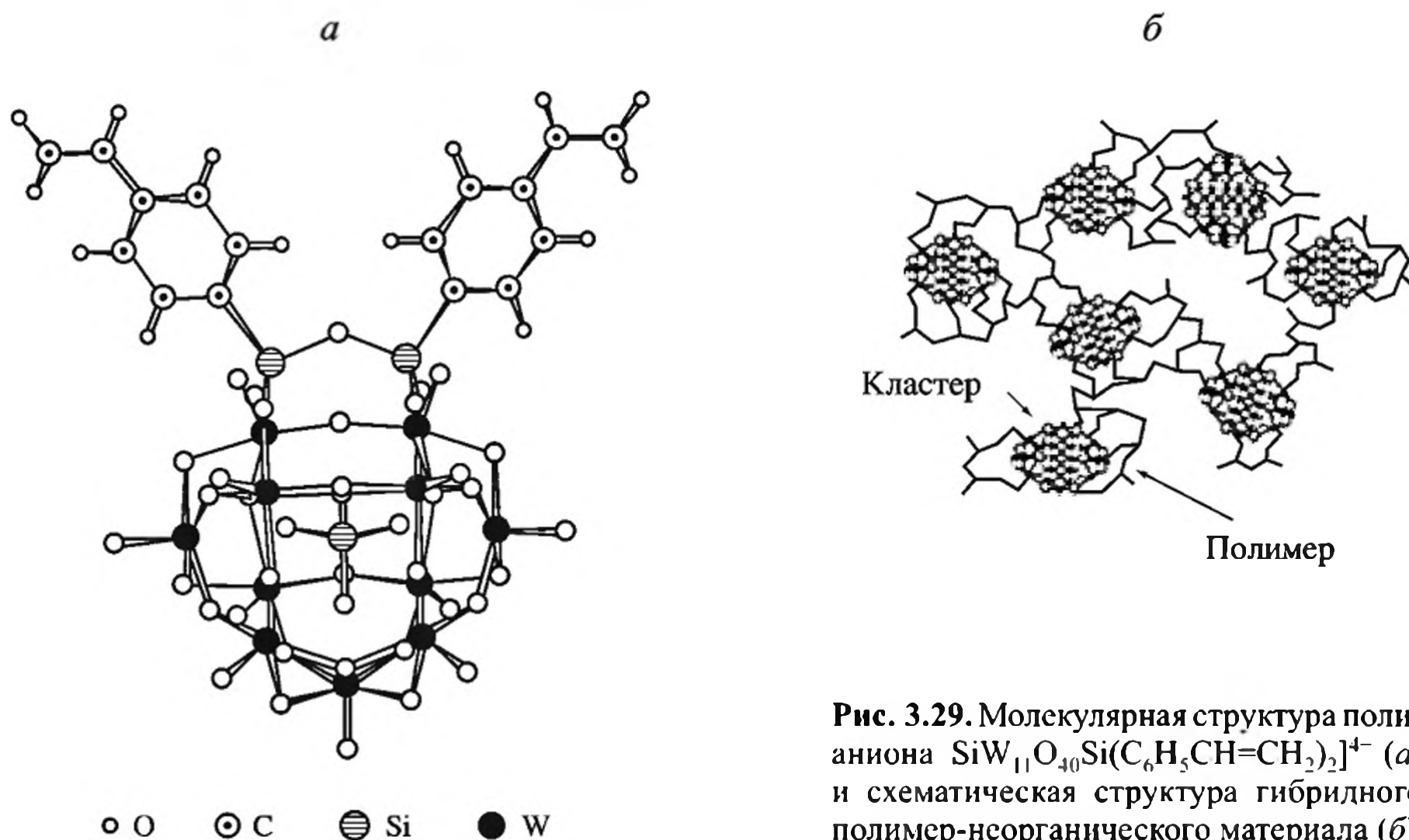


Рис. 3.29. Молекулярная структура полианиона $\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^{4-}$ (а) и схематическая структура гибридного полимер-нсоганического материала (б)

в боковую цепь полимера. Их синтезируют взаимодействием замещенного трихлорсилана RSiCl_3 (R – винил, аллил, метакрил, стирол и др.) с полианионом $\text{K}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}$. Образующиеся кластерсодержащие мономеры построены из металлооксоядра с двумя полимеризационноспособными лигандами, расположенными на периферии (рис. 3.29, а). Металлооксоядра использованы

для формирования кластерной сетки и образования наногибридов, представляющих собой присоединенные ансамбли хорошо охарактеризованных строительных блоков. Выход полимера под действием радикальных инициаторов и длина цепей зависели от реакционной способности непредельных групп и уменьшались в такой последовательности: $\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}(\text{винил}) \ll \ll \text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}(\text{аллил})_2 < \text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}(\text{метакрил})_2 < \text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Si}(\text{стирил})_2$. Принципиальная схема таких полиоксометаллатных полимеров приведена на рис. 3.29, б. Отметим, что по такому же механизму – связывание в комплекс с бифункциональным лигандом, содержащим в качестве реакционноспособной алкокси- или гидроксисилильную группу – в композит вводят кластеры Os_3 , PtSn , Fe_2P , Co_2P , Ni_2P или Ge , а в поли(этилтриметилсилан) – ионы Pd^{2+} , Cu^{2+} и др.

Особо выделим применение золь-гель техники для осуществления темплатных синтезов, под которыми понимаются процессы формирования целевых продуктов методом сборки из простых компонентов, протекающие в условиях строго определенной стереохимической ориентации реагентов. Такие условия и, прежде всего, малый реакционный объем, который обеспечивает большее сближение реагирующих молекул по сравнению с процессами в растворе или в твердой фазе, способствуют так называемому мягкому темплатному синтезу. В результате сборка имеет место при нормальных условиях (иногда при комнатной температуре). Например, уже анализировавшиеся мезопористые молекулярные сита (типа MCM-41) являются высокоорганизованными веществами, их формирование включает самоорганизацию молекул ПАВ в растворе, а также золь-гель процессы образования каркаса вокруг мицеллярных структур, выполняющих функцию темплатов. Синтез с использованием обратных мицелл заключается во введении поверхностно активного вещества (в частном случае – дидодецилдиметиламмонийбромида, АОТ и др.) в толуол, в результате чего образуются обратные мицеллы, в которые вводятся соль металла, например AuCl_3 , и прекурсор геля – ТЭОС. Восстанавливающим агентом служит $\text{LiBH}_4/\text{ТГФ}$. Гидролиз ТЭОС и конденсация приводят к образованию вкрапленных во влажный гель наночастиц Au со средними размерами, зависящими от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ и концентрации ПАВ (при $\text{H}_2\text{O}:\text{Si} = 1:1\text{--}4:1$, средний размер частиц – 5–7 нм). Для получения плотно упакованных и организованных двумерных слоев золота (толщиной ~ 10 нм) его коллоидные частицы после иммобилизации на поверхности высокодисперсного SiO_2 за счет бифункционального аminosилана $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{--CH}_2\text{NH}_2$ стабилизируют ПАВ – додекантиолом (см., например, [29]). Последующая обработка частиц RSH делает их подвижными, разрушая связь с SiO_2 ; повторение актов иммобилизация–стабилизация (рис. 3.30, а) приводит к росту двумерных высокоупорядоченных частиц, зерна которых связаны между собой (рис. 3.30, б).

Наночастицы серебра и золота синтезированы в золь-гель процессе в тонких пленках SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 [275], для чего использован метод, основанный на координационной химии подходящих лигандов для стабилизации ионов Ag^+ и Au^{3+} в тонких пленках в золь-гель системах. На рис. 3.31 видно, что размер наночастиц золота зависит от типа прекурсора (Ti или Zr) и температуры прокаливании керамики. Удобный метод инкорпорации

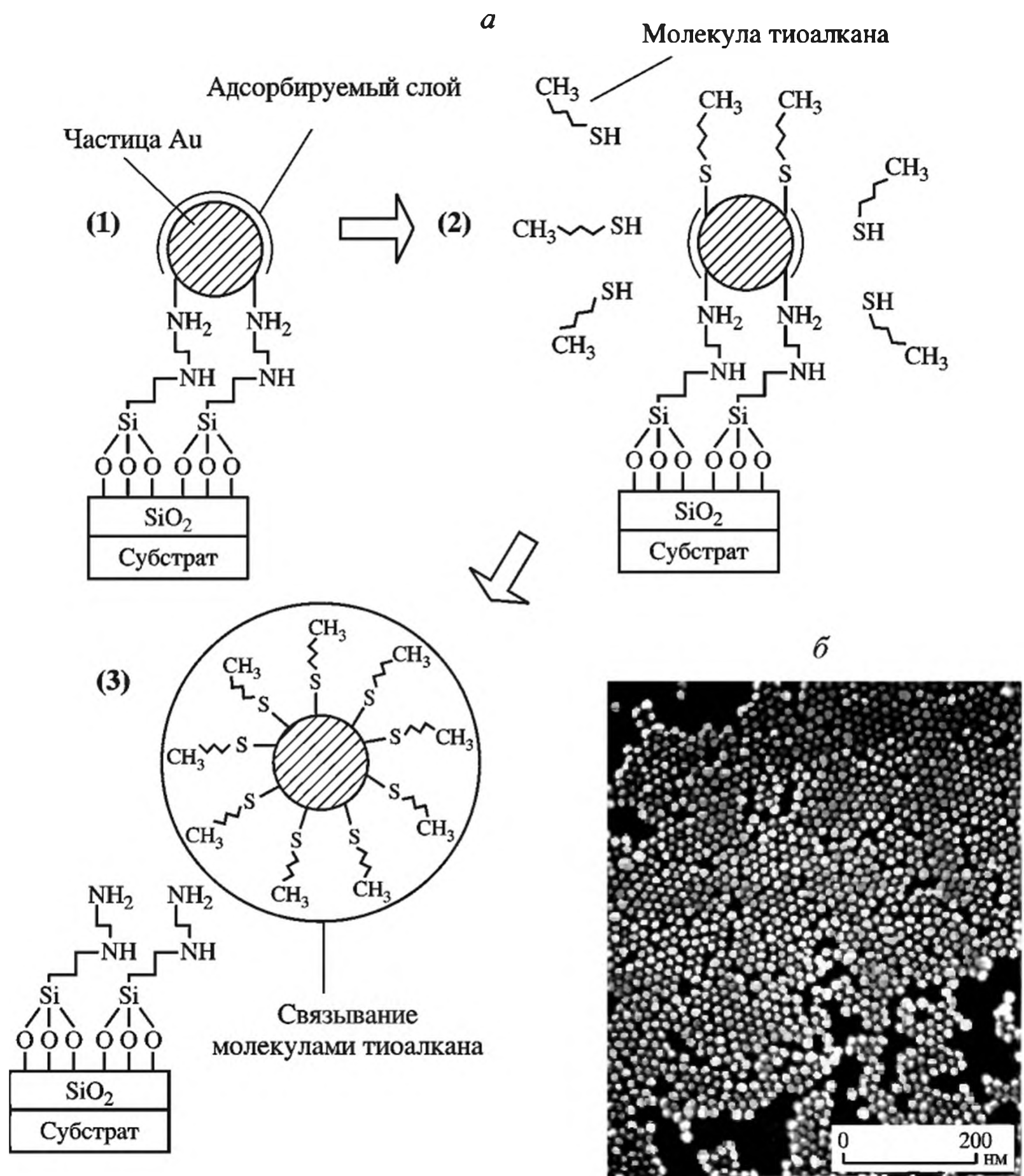
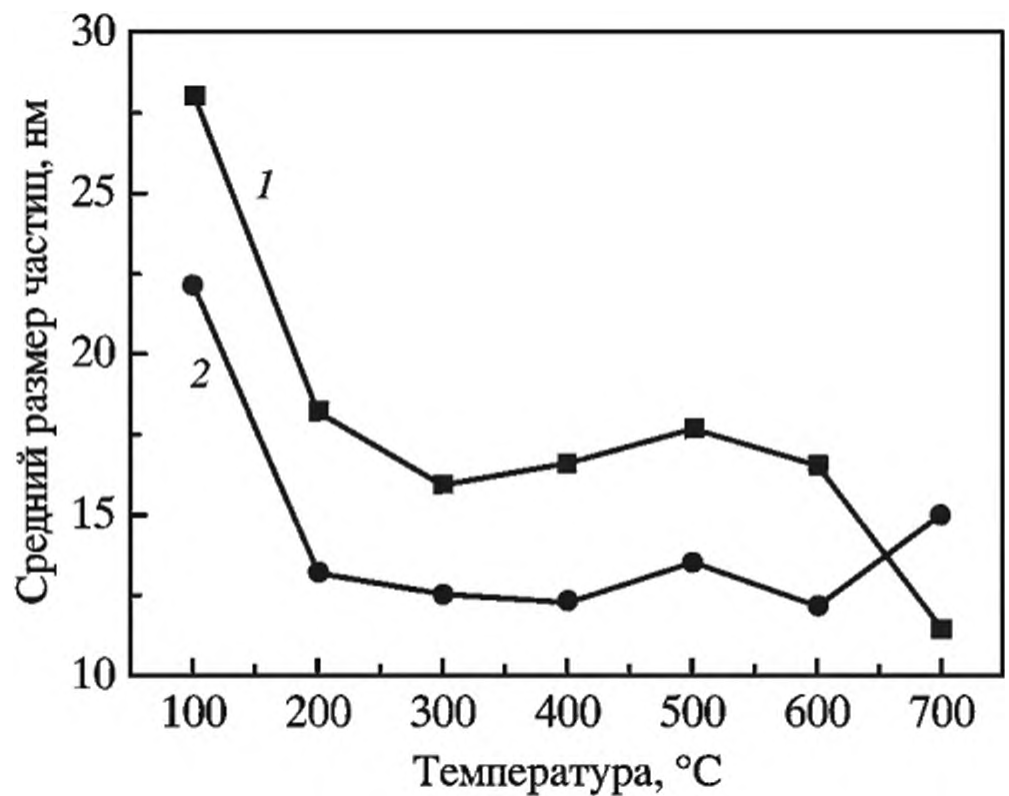


Рис. 3.30. Механизм синтеза гибридо-
фазных материалов с использованием
обратных мицелл (а) и электронная
микрофотография высокоупорядочен-
ного двумерного латекса частиц Au,
полученного по данной схеме (б)

Стадии синтеза: 1 – иммобилизация колло-
идных частиц Au; 2 – реакция обмена мо-
лекулами алкантиола и разрушение связей
Au–NH₂; 3 – быстрое возобновление слоя
при полном связывании частиц Au

Рис. 3.31. Влияние температуры про-
каливания на размер формирующихся
частиц золота в системах Au/TiO₂ (1) и
Au/ZrO₂ (2)



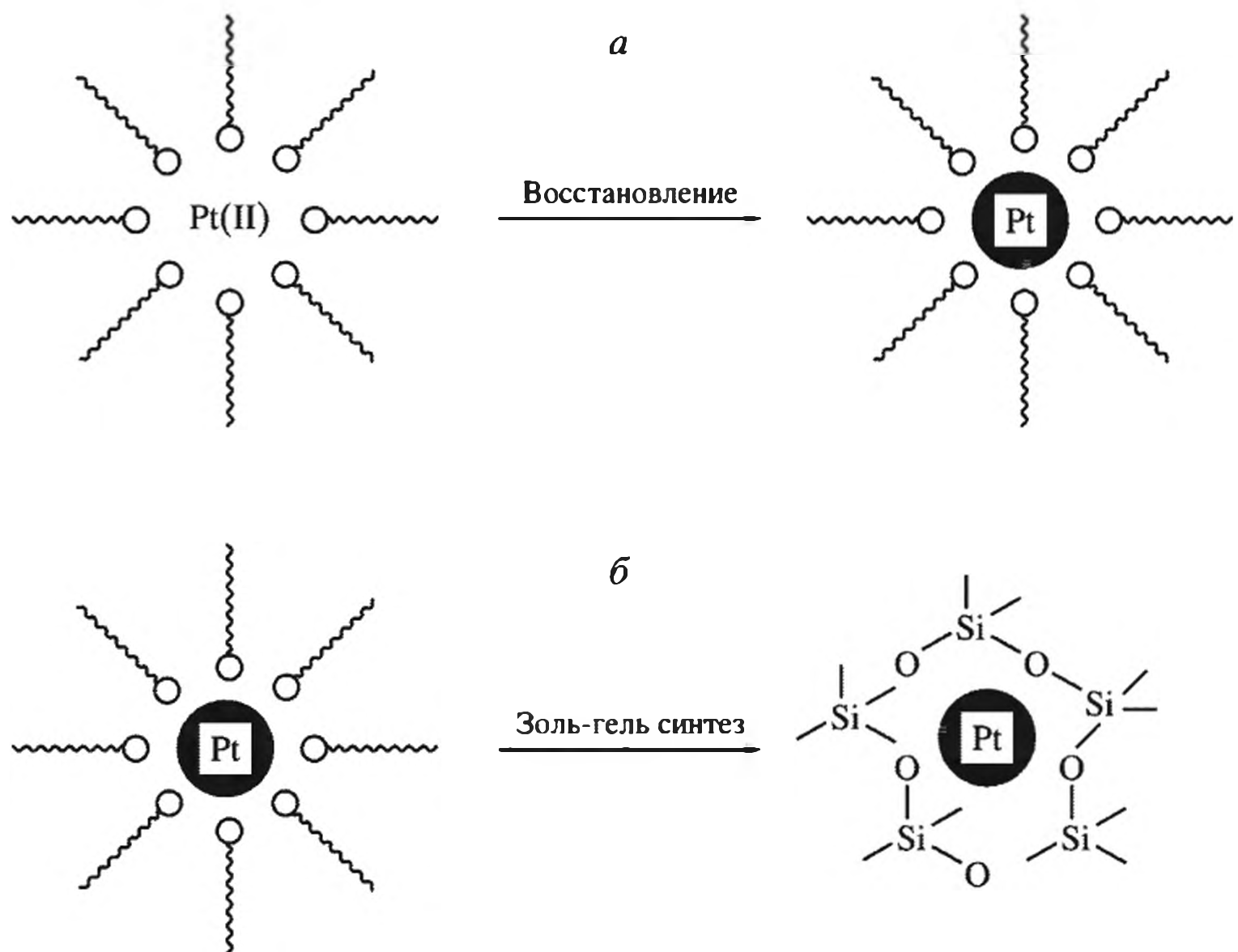


Рис. 3.32. Сочетание процессов восстановления ионов металлов с золь-гель процессом

a. Образование нанокластеров в обратных мицеллах

б. Образование золь-гель оболочки вокруг наноструктур

наночастиц металла в такие неорганические полимеры Pt/SiO_2 – сочетание реакций образования нанокластеров восстановлением соответствующих солей в обратных мицеллах с золь-гель синтезом (рис. 3.32). Этот путь может использоваться и для других благородных металлов (Pd, Rh, Ru, Ir). При спекании наночастицы металлов внедряются в структуру ксерогелей, при этом не происходит их агломерации. Ассортимент подобных превращений несомненно намного шире. В него включены практически все цепь-образующие элементы Периодической системы элементов Менделеева. Например, формирование бинарных систем PtFe происходит в ходе термического восстановления ацетилацетонатных комплексов, введенных в матрицу TiO_2 на стадии формирования ксерогеля [276]. Важно, что сочетание золь-гель синтеза и термического восстановления в данной системе способствует образованию изолированных наночастиц L1_0 FePt при более низких температурах. Более того, присутствие в системе комплексообразующего лиганда придаст стабильность иону металлу и тем самым способствует лучшему контролю за его реакционной способностью в условиях золь-гель синтеза в ходе формирования наночастиц металлов. Общий метод такого подхода продемонстрирован в работе [275] при формировании наночастиц Au и Ag в тонких пленках SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 в золь-гель процессе, когда соответствующее варьирование координирующих лигандов, природы матрицы, температуры позволяет осуществлять регулируемый синтез тонкопленочных нанокompозитов (табл. 3.3).

**Таблица 3.3. Влияние природы координирующих лигандов
на ход золь-гель процесса формирования нанокомпозитов**

Наноком- позит	Без добавления лиганда	Дисн	CH ₃ CN	DMCO	Пиридин
Ag-SiO ₂	Медленное осаждение коричневого соединения	—	Стабильный золь без осадка	Медленное формирование коричневого соединения	Стабильный золь в течение 3 дней без осадка
Ag-TiO ₂	Через 1 день образование черного осадка	Стабильный золь с медлен- ным формиро- ванием черного осадка	Через 1 день образование черного осадка	Через 1 день образование черного осадка	Стабильный золь без осадка в течение 1 недели, при низких соотношениях пиридин/Ag золь становится красным, затем появляется чер- ный осадок
Ag-ZrO ₂	Очень быстрое (в течение ми- нут) формиро- вание черного осадка	Стабильный золь и Ag стабильны в течение 3 дней	Быстрое формирова- ние черного осадка	Аналогичен пиридину	Мутность при добавлении рас- твора пириди- на, золь стано- вится красным, и появляется черный осадок
Au-TiO ₂	Через 1 день образование черного осадка	Через 1 день образование черного осадка	—	Медленное формирование (более чем за 1 неделю) небольшого количества черного осадка	—
Au-ZrO ₂	Через несколь- ко часов обра- зуется черный осадок	Через несколь- ко часов обра- зуется черный осадок	—	Медленное формирование (более чем за 1 неделю) небольшого количества черного осадка	—

3.5. Морфология и фрактальные модели гибридных нанокомпозитов

Особенности морфологии нанокомпозитов, образующихся золь-гель методом, рассматривались неоднократно. Здесь отметим лишь некоторые из них. Так, представляют интерес фотоотверждаемые полимерные нанокомпозиты из-за их разносторонних применений и необычной морфологии [277]. В ходе золь-гель синтеза приготовлен и охарактеризован фотоотверждаемый полиакрилатный нанокомпозит с наночастицами силикагеля [278]. В противоположность обычному золь-гель процессу (использующему воду в виде жидкости) в работе [278] гидролиз прекурсора осуществлялся окружающей

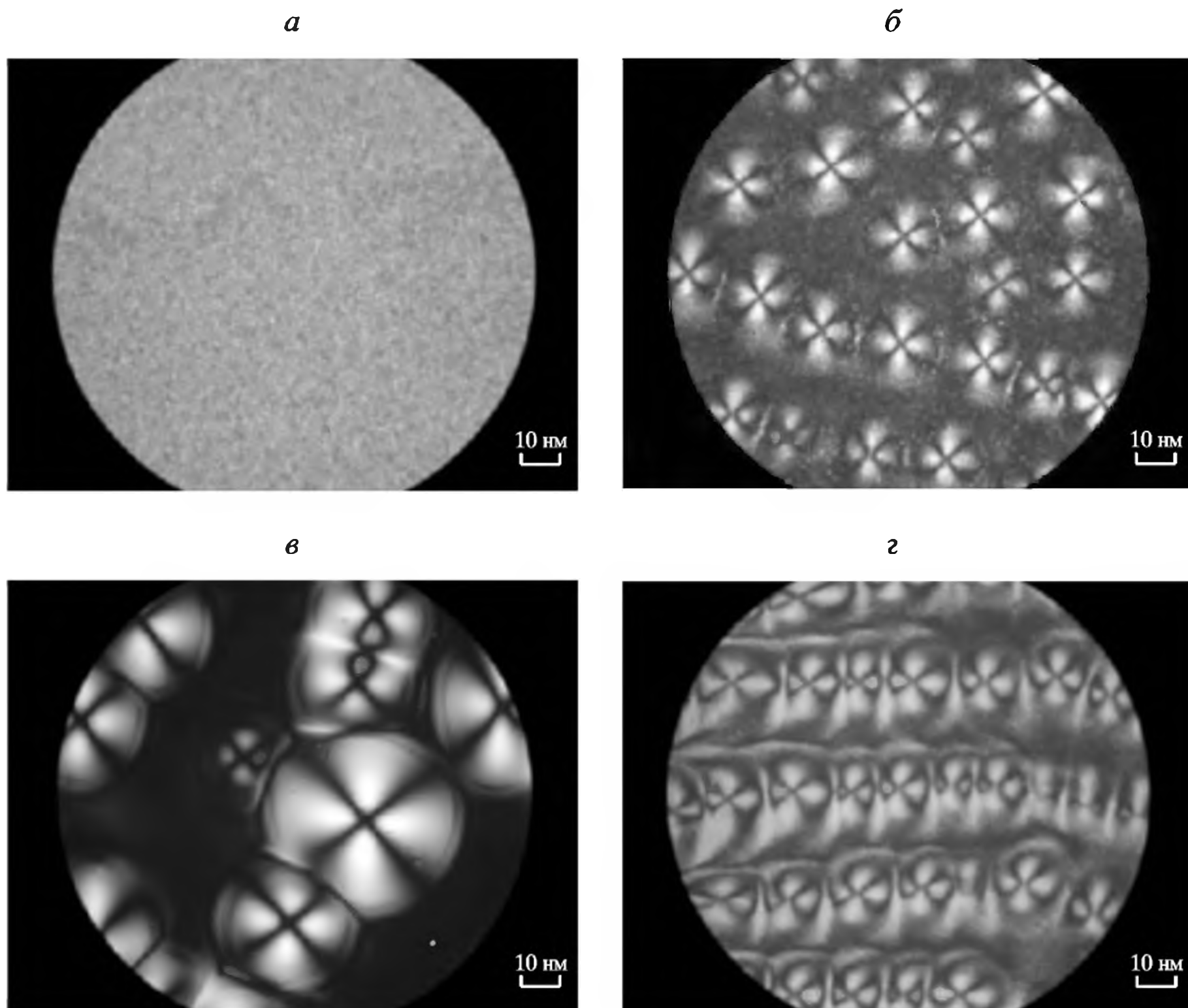


Рис. 3.33. Кристаллическая морфология ПУ (а) и ПУ с содержанием Au 0.1 (б), 0.3 (в) и 1.0% (г) по данным оптической поляризационной микроскопии

влажностью, чтобы ограничить размеры частиц силикагеля нанометровой шкалой и избежать остаточных молекул воды в композите.

Исследовалась морфология кристаллов отлитых пленок полиуретана (ПУ) с различным содержанием наночастиц золота – 0.1, 0.3 и 1.0% (рис. 3.33) [279]. Кристаллы чистого ПУ – очень мелкие и трудно различимы. Интерференционная картина этих сферических кристаллов в виде мальтийского креста наблюдалась в ПУ–Au, причем размер кристаллов уменьшался с повышением содержания золота. В образцах с более высоким содержанием золота имеется множество сферолитов, сливающихся друг с другом из-за увеличения нуклеации и кристаллизации. Наночастицы золота становятся центрами жесткого сегмента в ПУ и возникает его звездообразное сшивание.

Упрощенная схема гибридного композита, включающего, в частности, кластерные фрагменты [280], может быть представлена рис. 3.34.

Золь-гель синтез – прекрасный метод для иллюстрации теории фракталов и теории перколяции в приложении к фрактальной структуре гибридных материалов. Детальный анализ и теоретическое обоснование теории сделан в обзоре [281]. Здесь ограничимся лишь основными сведениями.

В материалах золь-гель синтеза при различных степенях пористости наблюдаются как массовые, так и поверхностные фракталы [282]. При этом массовые фракталы образуются в двух предельных случаях: они либо формируются пористой средой, либо скелетом пористого материала; в промежуточных вариантах продукт может проявлять свойства поверхностного кристалла.

Фрактальные агрегаты характеризуются фрактальной размерностью D_m ($1 \leq D_m \leq 3$), которая может быть определена из соотношения

$$N \approx R^D, \quad (3.16)$$

где N – масса агрегата или число первичных частиц в агрегате; R – характерный размер, равный, например, радиусу инерции объекта. Самоподобие, или масштабная инвариантность фрактального агрегата, означает, что на разных масштабах длин его структура в среднем не меняется и любая его часть похожа на агрегат в целом [25, 26, 29].

Фрактальная поверхность характеризуется фрактальной размерностью D_s , которая связывает поверхность объекта S с его радиусом r :

$$S = r^{D_s}, \quad (3.17)$$

где $2 \leq D_s \leq 3$. Чем выше D_s , тем более шероховата поверхность фрактального объекта: $D_s = 2$ соответствует гладкой поверхности, а $D_s = 3$ – максимальной шероховатости (грубой поверхности).

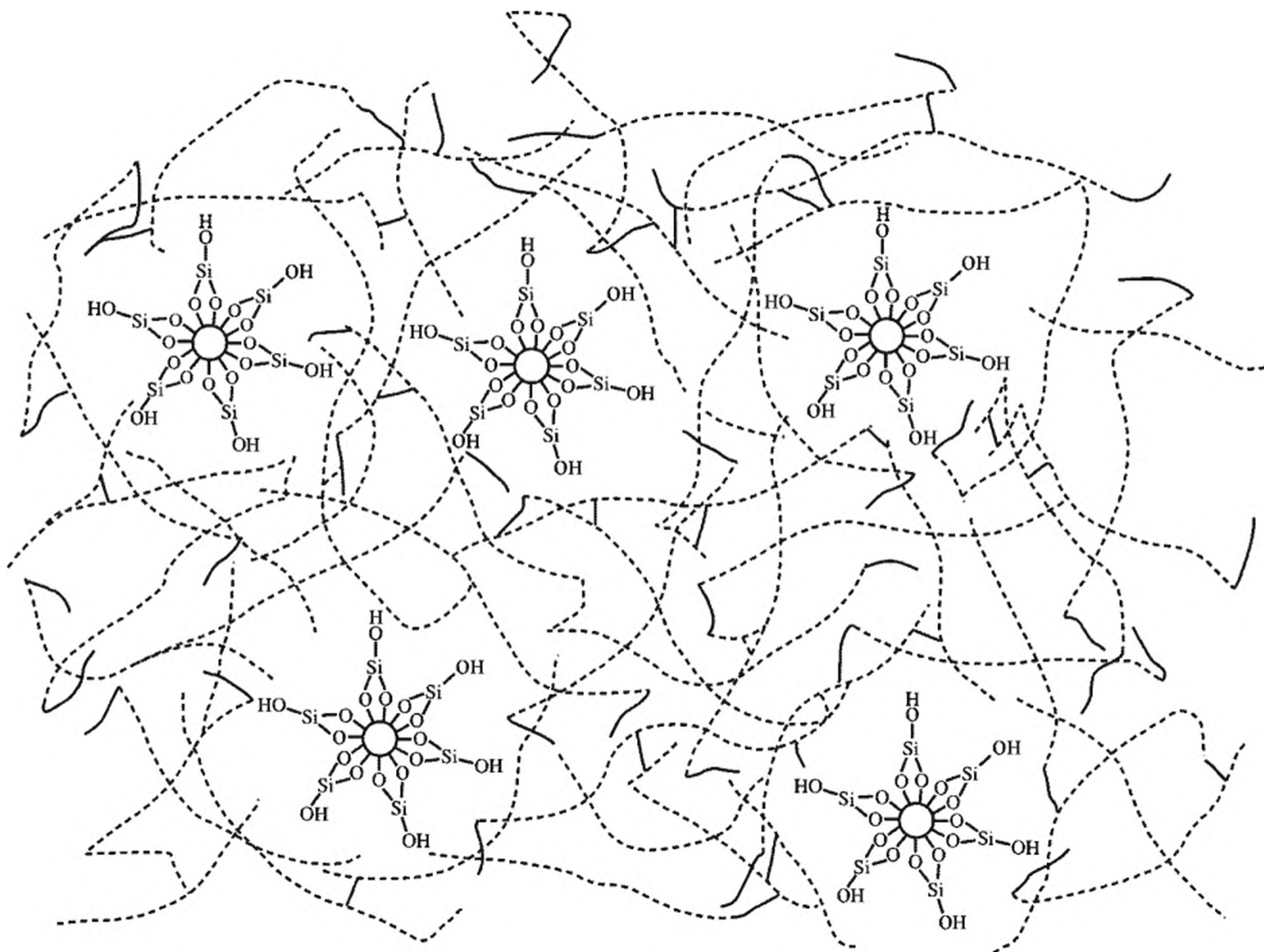


Рис. 3.34. Пример микроструктуры нанокомпозита

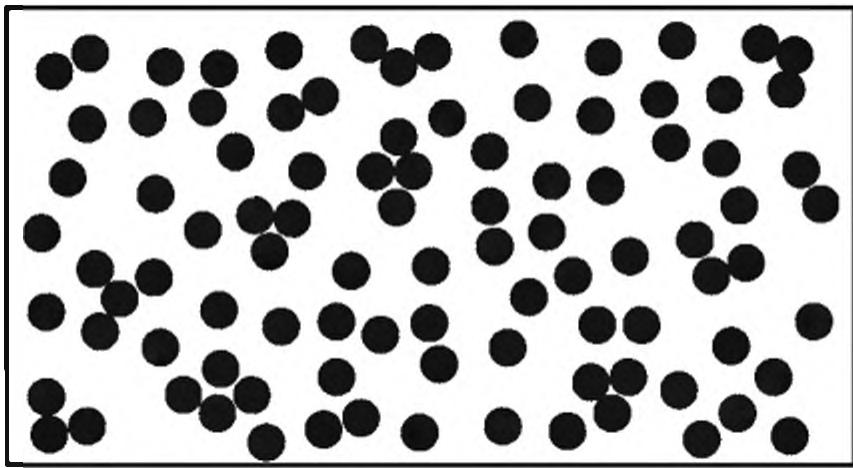
Продукты гидролиза $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ представляют собой многоуровневые системы, структурным элементом которых является сложная олигомерная молекула оксобутирата титана (см., например [29]). При высушивании система полидисперсных частиц трансформируется в однородные частицы с фрактальной размерностью $D_s = 3$. Это отвечает случаю поверхностного фрактала с максимально развитой поверхностью. Роль сшивающего агента могут также выполнять соединения, включающие лабильную винильную, метакрилатную, эпоксидную и другие группы.

В то же время фрактальные размерности полимерных и коллоидных образований аэрогеля TiO_2 с высокой $S_{\text{уд}}$ (приготовленных золь-гель методом с использованием сушки с CO_2 в суперкритическом состоянии), составляют 2.6–2.8. Их фрактальная поверхность лишь более нерегулярна, чем у частиц полимерных аэрогелей. Это сходство размеров означает, что морфология на наноразмерном уровне определяется на ранних стадиях синтеза, вклад же самого процесса незначителен. Однако морфология на мезоуровне зависит от условий синтеза. Так, пространство поли-ε-капролактона, инкорпорированного в сетку оксида кремния, зависит от молярных соотношений $\text{HCl} : \text{ТЭОС}$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$. Структура межфазного материала – массовый фрактал в соответствии с изменяющейся морфологией двух фаз; она является более открытой, когда содержание кислоты ниже, а воды соответственно выше (D_m изменяется от 1.4 до 2.0). Это создаст возможность регулирования параметризации поверхности.

Например, сопоставлена [283] морфология двух типов нанокомпозитов (30 мас. % SiO_2): А – полученного блочной полимеризацией НЕМА, предварительно функционализированного наночастицами диоксида кремния (~13 нм), и В, полученного на основе *in situ* синтезированного SiO_2 (в результате гидролиза-конденсации ТЭОС) в ходе радикальной полимеризации НЕМА. В случае А нанокомпозит проявляет обыкновенную частично-матричную морфологию, при которой частицы минеральной фазы имеют тенденцию к агрегации в сплошной фазе ПНЕМА (рис. 3.35, а). Материал В обладает более тонкой структурой. В нем минеральная часть, полученная *in situ*, имеет почти совершенную морфологию, состоящую из очень открытых масс-фрактальных силикатных образований во взаимонепрерывных структурах на молекулярном уровне. Эта тонкая морфология как бы заморожена в застеклованной органической фазе.

Таким образом, композит В может быть назван нанокомпозитом с молекулярным уровнем морфологии. При этом в материале А по данным SAXS идентифицируются два типа размеров наночастиц – компактные первичные, образующие ровную и отчетливую границу раздела с полимерной матрицей (их средний диаметр ~14 нм), и вторичные – агрегации первичных наночастиц. Последние агрегаты обнаруживают масс-фрактальную геометрию, при этом фрактальная размерность меньше 2 ($D_s = 1,6$). Их эквивалентный сферический диаметр близок к 30 нм, что свидетельствует о том, что они включают лишь несколько первичных наночастиц. Типичные фрактальные модели, наблюдаемые при конденсации ТЭОС в растворе, не обнаруживаются при полимеризации в матрице (сетке полисилоксана). Высокие молекулярные массы матрицы и формирующегося полимера приводят к уменьшению энтропии смеси и, следовательно, к фазовому разделению. Не разделяющиеся

А



Б

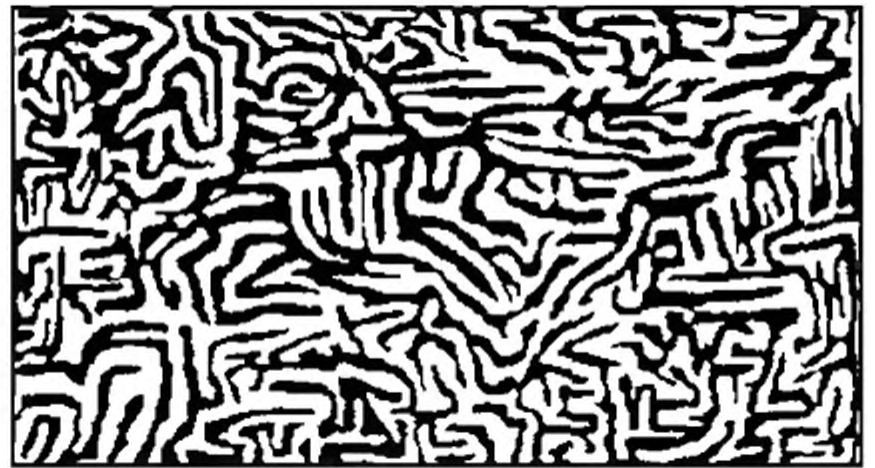


Рис. 3.35. Морфология гибридных нанокомпозитов, полученных различными путями
Пояснения см. в тексте

на фазы системы получаются лишь при определенных условиях, однако при концентрации SiO_2 выше 5% происходит фазовое разделение, что увеличивает механическую прочность композитов. Интересно, что морфология и структура гибридного композита ПЭО–ТЭОС зависит и от природы катализатора, использованного в ходе золь-гель синтеза: в материалах, полученных в кислой среде (в отличие от NH_4F), звенья полимерной цепи связывались с частицами SiO_2 , формируя идеальный композит. В случае осаждения *in situ* TiO_2 (до 5% наполнения) наблюдались предельно крупные домены; прочностные свойства таких нанокомпозитов уступали системам с SiO_2 .

Механизму фазового разделения в гибридных материалах, приготовленных золь-гель методом, уделяется особое внимание (см., например, [25, 26]). Рассматриваются два основных механизма фазового разделения: образование зародышей (доменообразование) и рост (NG), а также спиновальное разложение (SD). Механизм (NG) предпочтительнее для тушения (заковки) метастабильной фазы между бимодальной и спиновальной кривыми. Нуклеация инициируется локальной плотностью или флуктуацией концентрации с формированием зародышей с хорошо выраженной границей раздела. Это требует энергии активации, зависящей от межфазной энергии для образования таких центров. Процесс эволюции с последующей диффузией макромолекул в зародышевые домены является спонтанным. Состав зародышей остается постоянным по всему фазовому разделению. Наблюдаемая морфология в ходе NG фазового разделения на ранних и поздних стадиях – капельно-матричного типа. С другой стороны, SD-механизм фазового разделения доминирует в тушении нестабильных регионов, заключенных в спинодалях. Делокализованная концентрация флуктуации инициируется самопроизвольно с преобладающей длиной волны, которая постоянна в самых начальных стадиях и зависит от интенсивности тушения. Флуктуация длины волны увеличивается на промежуточных стадиях, и фазовая коалесценция наблюдается на поздних стадиях. Если коалесценции удастся избежать, наблюдается трехмерная пространственная непрерывная морфология. При удалении растворителя из гибридного материала поли(этиленоксид-*co*-эпихлоргидрин)-ТЭОС происходит самопроизвольный рост неорганической сетки; механизм фазового разделения – спиновальное разложение. Подобная морфология наблюдалась и в гибридных пленках поли(этиленоксид-амид-6), включающих в качестве неорганических наполнителей полученные в ходе золь-гель синтеза SiO_2

или TiO_2 ; однако титановые пленки более жесткие [284]. И хотя зависимость изменения свойств золь-гель продуктов от величин их фрактальной размерности еще не установлена, исследования в этом направлении считаются перспективными.

Заключение

Как следует из проведенного в настоящей главе краткого анализа имеющихся материалов, использование золь-гель техники для сочетания полимера с неорганическим материалом идет по нескольким направлениям и позволяет целенаправленно применять комплекс приемов для создания материалов нового поколения с уникальными свойствами.

Во-первых, перспективно использование алкоксидов, модифицированных двумя различными функциональными группами: одна из них реагирует с мономерным звеном макромолекулы, а вторая – с золь-гель прекурсором, в результате чего образуется прочная химическая связь между полимером и сеткой золь-геля.

Во-вторых, интересно применение специальных связующих агентов, также формирующих химическую связь между этими компонентами. Например, модифицирование поверхности высокодисперсного SiO_2 аминотмасляной кислотой, затем диспергирование такого продукта в ϵ -капроамиде и его инициированная сополимеризация. Уникальность рассматриваемого способа получения гибридных нанокомпозитов и в том, что на стадии формирования продуктов золь-гель синтеза в них могут быть введены различные модифицирующие добавки органического или неорганического типов, например 1,10-фенантролингидрохлорид и бутиламин для поглощения в УФ-области (<350 нм) и прозрачности в видимом спектре.

В золь-гель процессы могут быть вовлечены и алюмоксаны – карбоксилаты общей формулы $[\text{Al}(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{OOCR})_z]_n$, на этой же стадии керамика может быть допирована дополнительным введением ацетилацетонатных комплексов $\text{M}(\text{acac})_n$ ($\text{M} = \text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Y}(\text{III})$ и др.), а также металлохелатов другой природы, включая и трансурановые, различные соединения гетерометаллов, включая алкильные производные ванадиевомолибденовой $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ и декамолибдодикобальтовой $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$ кислот (полиоксиметаллаты со структурой Кеггина и Андерсона соответственно (см. раздел 1.2.2)).

Представляется перспективным золь-гель процесс, приводящий к образованию энергоемких материалов [285–289]. Например, полимерные золи резорцинол-формальдегид и резорцинол-фурфурол были смешаны с водными растворами неорганических солей NH_4ClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и NH_4NO_3 . После гелеобразования и сушки при обычном давлении гибридный нанокомпозит проявлял свойства энергетического материала: предварительный нагрев в пламени приводил к интенсивному сгоранию, сопровождающемуся громким звуком и вспышками. В таких композитах, включающих органический гель-окислитель, важная роль отводится природе растворителя, а также возможности продуцирования сухого геля, содержащего 50% окислителя (по отношению к полимерной матрице) со сбалансированным соотношением окислитель/топливо без разрушения гомогенности системы.

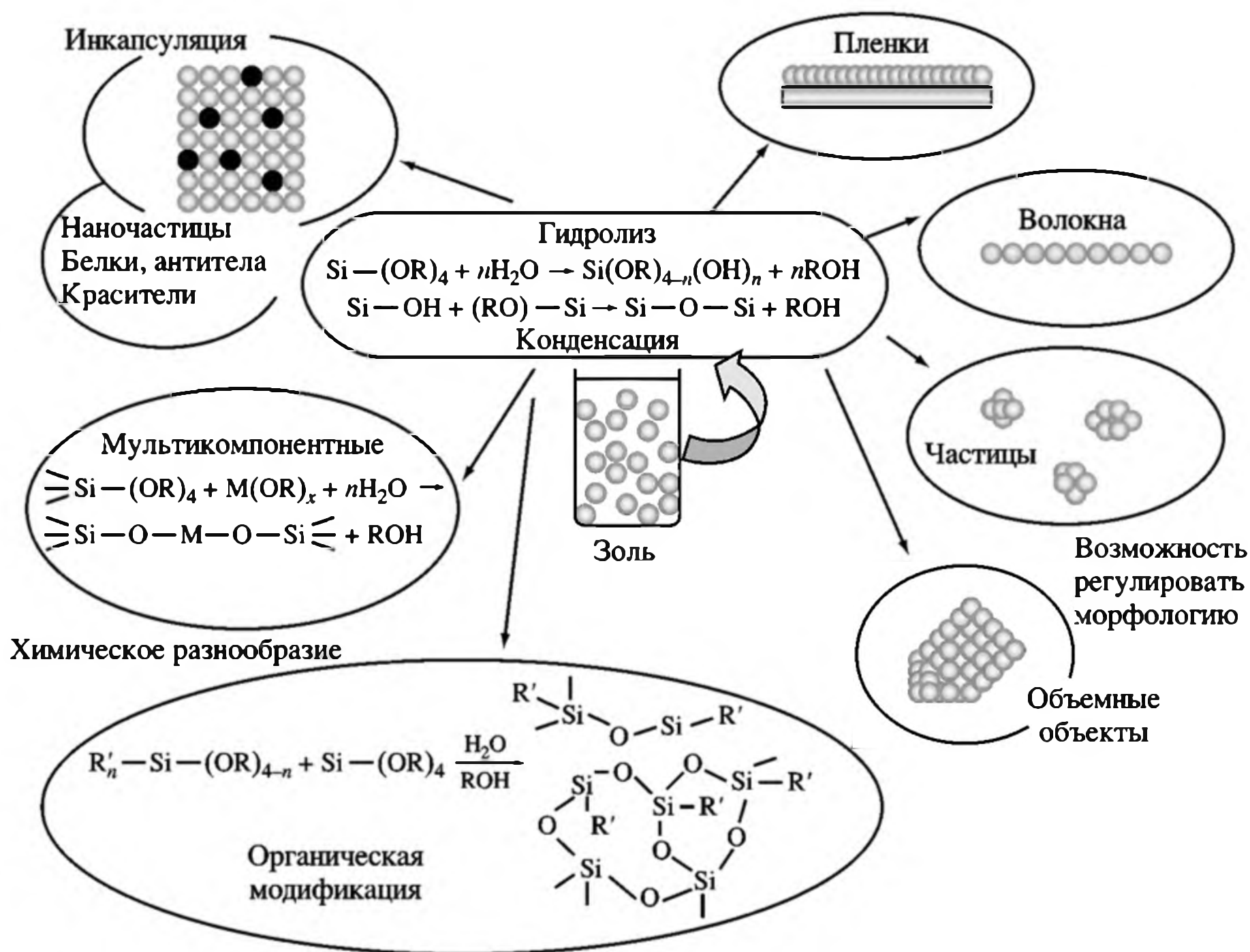


Рис. 3.36. Многообразие золь-гель процесса по типу получаемых продуктов, используемых в оптических коммуникационных технологиях

Золь-гель процесс является очень гибким и многогранным по типу возможных получаемых продуктов (см., например, в [290] применение для оптических и коммуникационных технологий, рис. 3.36) [291]. Мотивация этого направления – снижение оптического рассеивания на границе фаз, когда фазовый домен меньше длины волны электромагнитного фотона. Отметим также интенсивно развивающийся метод гетерофазного золь-гель синтеза и метод отложения–осаждения с использованием продуктов золь-гель синтеза для получения высокоактивных гетерогенных катализаторов. Это самостоятельные области исследований, которые требуют своего анализа.

Новые тенденции, наметившиеся в рассматриваемой нами области, включают использование в качестве растворителя в ходе золь-гель полимеризации или на стадии экстракции продукта диоксида углерода в сверхкритическом состоянии (на это уже неоднократно обращалось внимание). Таким путем могут быть получены высокопористые монолитные продукты с мезо- и макроархитектурой пор, а также введены на стадии формирования SiO_2 компоненты, резко повышающие его адсорбционную способность по отношению к воде (например, до 30% безводного CaCl_2) [292]. Получение аэрогелей в условиях сверхкритического CO_2 показано на схеме 3.14.

Для повышения совместимости органического и неорганического ингредиентов в будущем, возможно, будут использоваться различного рода сопо-

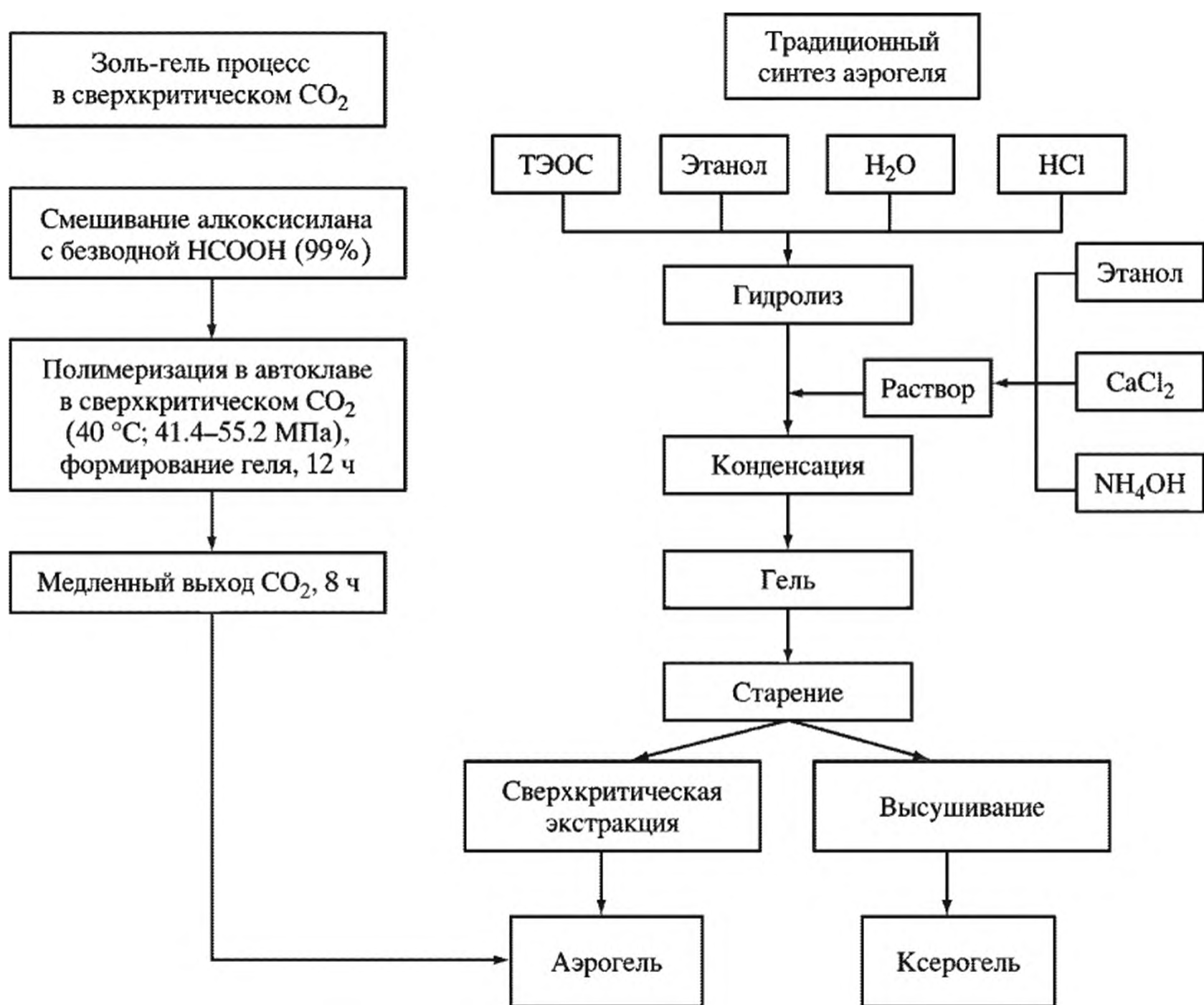


Схема 3.14. Получение аэрогелей в свехкритических средах

лимеры как компатибилизаторы. Так, упоминавшийся выше блок-сополимер стирола и 4-винилфенола (50:50) оказался весьма эффективным для этих целей. Возможно, окажутся реализованными ожидания, высказанные в [70], что полимеры на основе акрилатных титаналкоксидов, в отличие от оловоорганических, окажутся самополирующимися нетоксичными покрытиями для морских судов, поскольку выделяющие биоциды совершенно не ядовиты для морской окружающей среды.

Есть все основания полагать, что получат развитие новые нанокompозитные материалы на основе углеродных нановолокон в сочетании с керамикой (в том числе и гетероэлементной), обладающие прекрасными механическими, термическими и электрическими свойствами и интересные для целого ряда промышленных применений. Из их числа выделяется керамический материал на основе диоксида циркония, обладающий удивительными механическими свойствами. Лучшей иллюстрацией приготовления материалов такого типа является труднополучасмый композит с гомогенным распределением фаз с различающимися свойствами углеродных нановолокон и ZrO_2 из-за плохого взаимодействия между ними. Его готовят смешением порошков и спеканием в искровой плазме [262, 264, 267, 268, 293].

Наконец, отметим новые материалы, получаемые по золь-гель технологии: дилатантные жидкости – наноматериалы, загустевающие при скоростном воздействии (“жидкая броня”). Эти нанокompозиты представляют собой жидкие

высоконаполненные дисперсионные системы, проявляющие значительный рост вязкости при достижении определенного уровня скорости деформации (реологический эффект, называемый дилатансией). Дилатантные материалы получают на основе дисперсных сред (ПЭГ, ППГ), различных наполнителей (Al_2O_3 , BNi , BC , SiC , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , CaCO_3 , слоистые силикаты), растворов термопластичных полимеров в дисперсионной среде, или пропитывают арамидные ткани или нетканые волокнистые материалы. Такие нанокомпозиты – баллистически стойкие текстильные “брони” – способны увеличивать сопротивление внедрению баллистических поражающих элементов и восстанавливать исходные свойства после прекращения действия нагрузки [294–298].

Рассмотренные в настоящей главе органо-неорганические гибридные материалы являются биосовместимыми и биodeградируемыми, в частности это относится к системам на основе ТЭОС-поли(ϵ -капролактама). Последние будут более подробно проанализированы в главе 6.

Литература

1. *Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 1805.
2. *Gómez-Romero P., Sanchez C.* Functional hybrid materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
3. *Kickelbick G.* Hybrid materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
4. *Liu T., Lim K.P., Tjin W.C., Pramoda K.P., Chen Z.K.* // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 3529.
5. *Huang J.C., He C.B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., Siow Y.P.* // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 4491.
6. *Zimmerman A.F., Palumbo G., Aust K.T., Erb U.* // Mater. Sci. Eng. A. 2002. Vol. 328. P. 137.
7. *Isik I., Yilmazer U., Bayram G.* // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6371.
8. *Pereira A.P.V., Vasconcelos W.L., Oreifice R.L.* // J. Non-Cryst. Solid. 2000. Vol. 273. P. 180.
9. *Chen J., Chareonsak R., Puengpipat V., Marturunkakul S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 74. P. 1341.
10. *Burnside S.D., Giannelis E.P.* // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2000. Vol. 38. P. 1595.
11. *Jolivet J.P.* Metal oxide chemistry and synthesis. John Wiley & Sons, 2000.
12. *Wu S., Zhou G., Gu M.* // Opt. Mater. 2007. Vol. 29. P. 12.
13. *Oh E.O., Chakrabarti K., Jung H.Y., Whang C.M.* // Mater. Sci. Eng. B. 2002. Vol. 90. P. 60.
14. *Помогайло А.Д.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 53.
15. *Помогайло А.Д.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 726.
16. *Помогайло А.Д.* // Высокомолекул. соедин. С. 2006. Т. 48. С. 1318.
17. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
18. *Potogailo A.D.* // Inorg. Chem. 2005. Vol. 41. N. Suppl. 1. P. S47.
19. *Тарасюк Е.В., Шилова О.А., Бочкин А.М., Помогайло А.Д.* // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. С. 603.
20. *Salamatina E.V., Bityurin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kir'yanov K.V., Markin A.V., Smirnova L.A.* // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1. P. 6375.

21. *Herring A.M.* // J. Macromol. Sci. Pt. C. Polym. Rev. 2006. Vol. 46. P. 245.
22. *Meyer M., Fischer A., Hoffmann H.* // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 1528.
23. *Riedel R., Gurlo A., Ionescu E.* // Chem. Unserer. Zeit. 2010. Vol. 44. P. 208.
24. *Icopini G.A., Brantley S.L., Heaney P.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, N 2. P. 293.
25. *Шилова О.А., Шилов В.В.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2003. Т. 1. С. 9.
26. *Максимов А.И., Мошников В.А., Тауров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: Элмор, 2008.
27. *Eremenko B.V., Bezuglaya T.N., Savitskaya A.N., Malysheva M.L., Kozlov I.S., Bogodist L.G.* // Colloid J. 2001. Vol. 63. P. 194.
28. *Смирнов В.В., Левицкий М.М., Тарханова И.Г., Завин Б.Г., Биляченко А.Н.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 625.
29. *Pomogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer nanocomposites. Berlin; Heidelberg, N.Y.: Springer, 2005.
30. *Oskam G., Nellore A., Pen R., Searson P.* // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 1734.
31. *Hu M.Z.-C., Zielke J.T., Byers C.H.* // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 1957.
32. *Boissiere C., Grosso D., Amenitsch H., Gibaud A., Coupe A., Baccile N., Sanchez C.* // Chem. Commun. 2003. Vol. 22. P. 2798.
33. *Bahloul W., Oddes O., Bounor-Legarier V., Merlis F., Cassagnau P., Vergnes B.* // AIChE J. 2011. Vol. 57, N 8. P. 2174.
34. *Arcos D., Lopez-Noriega A., Ruiz-Hernandez E., Terasaki O., Vallet-Regi M.* // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. P. 1000.
35. *Adachi M., Murata Y., Takao J., Jiu J., Sakamoto M., Wang F.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 14943.
36. *Perrin F.X., Nguyen V., Vernert J.L.* // J. Sol.-Gel. Sci. Tech. 2003. Vol. 28. P. 205.
37. *Crepaldi E.L., Soler-Illia G.J.A.A., Grosso D., Cagnol F., Ribot F., Sanchez C.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 9770.
38. *Ellerby L.M., Nishida C.R., Nishida F., Yamanaka S.A., Dunn B., Selverstone V.J., Zink J.I.* // Science. 1992. Vol. 255. P. 113.
39. *Reisfeld R., Brusilovsky D., Eyal M., Miron E., Burshtein Z., Ivri J.* // Chem. Phys. Let. 1989. Vol. 160. P. 43.
40. *Pope E.J.A., Asami A., Mackenzie J.D.* // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4. P. 1018.
41. *Hu Y., Mackenzie J.D.* // Mat. Res. Soc. Proc. 1992. Vol. 271. P. 681.
42. *Blaaderen A., Vrij A.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 156. P. 1.
43. *Moreno E.M., Levy D.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 128.
44. *Reetz M.T., Wenkel R., Avnir D.* // Synthesis. 2000. Vol. 6. P. 781.
45. *Cozzoli P.D., Kornowski A., Weller H.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 14539.
46. *Bartic C., Jansen H., Campitelli A., Borghs S.* // Org. Electron. 2002. Vol. 3. P. 65.
47. *Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y.* // Nature. 2005. Vol. 437. P. 121.
48. *Krumeich F., Muhr H.-J., Niederberger M., Bieri F., Schnyder B., Nesper R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 8324.
49. *Que W., Hu X., Zhang Q.Y.* // Chem. Phys. Let. 2003. Vol. 369. P. 354.
50. *Kakihana M., Yoshimura M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. Vol. 72. P. 1427.
51. *Nam K.T., Kim D.-W., Yoo P.J., Chiang C.-Y., Meethong N., Hammond P.T., Chiang Y.-M., Belcher A.M.* // Science. 2006. Vol. 312. P. 885.
52. *Bigall N.C., Reitzig M., Naumann W., Simon P., v. Pée K.-H., Eychmüller A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 312. P. 7876.
53. *Lee S.-M., Pippel E., Gösele U., Dresbach C., Qin Y., Chandran C.V., Bräuniger T., Hause M.K.G.* // Science. 2009. Vol. 324. P. 488.
54. *Pomogailo A.D., Savost'yanjov V.S.* Synthesis and polymerization of metal-containing monomers. Boca Raton. Fl. CRS, 1994.

55. Rottman C., Grader G., Avnir D. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3631.
56. Gross S., Di Noto V., Kickelbick G., Schudert G. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. Vol. 726. P. Q4.1.1.
57. Long L., Ruckenstein E. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 67. P. 1891.
58. Moraru B., Hüßing N., Kickelbick G., Schubert U., Fratzl P., Peterlik H. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2732.
59. Halamus T., Wojciechowski P. // Polym. Adv. Technol. 2007. Vol. 18. P. 411.
60. Handbook of organic–inorganic hybrid materials and nanocomposites / Ed. by H.S. Nalwa. Los Angeles, California: Amer. Sci. Publ., 2004. Vol. 1.
61. Fornasieri G., Rozes L., Le Calve S., Alonso B., Massiot D., Rager N., Evain M., Boubekur K., Sanchez C. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 4869.
62. Mijatovic I., Kickelbick G., Schubert U. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 1933.
63. Gross S., Noto V.D., Schubert U. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 322. P. 154.
64. Kickelbick G., Schubert U. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 2. P. 159.
65. Schubert U. // Polym. Int. 2009. Vol. 58. P. 317.
66. Помогайло А.Д., Голубева Н.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. С. 2139.
67. Клубуновский Е.И., Карнейская Е.И., Джардималиева Г.И., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1999. С. 1739.
68. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites. Berlin; Heidelberg: Springer, 2010.
69. Lin D.-J., Chen C.-C., Su Y.-C., Huang S.-H., Cheng L.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 94. P. 1927.
70. Camail M., Hubert M., Margailan A., Vernet J.L. // Polymer. 1998. Vol. 25. P. 6533.
71. Aldinger F., Prinz S., Janakiraman N., Kumar R., Christ M., Weinmann M., Zimmermann A. // Inter. J. Self-Propagating High-Temp. Synth. 2001. Vol. 10. S. 249.
72. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of radical polymerization. Wiley Inter. Hoboken, 2002.
73. Werner T., Patten T.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, No 31. P. 7497.
74. Huang H.-C., Hsieh T.-E. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 117. P. 1252.
75. Müh E., Frey H., Klee J.E., Mülhaupt R. // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol. 11. P. 425.
76. Yoshihara M., Oie H., Okada A., Matsui H., Ohshiro S. // Macromolecules. 2002. Vol. 35. P. 2435.
77. Dahmouche K., Carlos L.D., Santilli C.V., Bermudes V.Z., Craievich A.F. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 102. P. 4377.
78. Gao F., Tong Y., Schrick S.R., Culbertson B.M. // Polym. Adv. Tech. 2001. Vol. 12. P. 355.
79. Lichenhan J.D. // Polymeric materials encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996. P. 7768.
80. Jacob M.M.E., Hackett E., Giannelis E.P. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 1.
81. Hong S.C., Lutz J.-F., Inoue Y., Strissel C., Nuyken O., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 1075.
82. Werne T., Patten T.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 7400.
83. Massey J., Power K.N., Manners I., Winnik M.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 9533.
84. Tan C.-S., Kuo T.-W. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 98. P. 750.
85. Xie J., Zheng Y., Ying J.Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 888.
86. Berry V., Rangaswamy S., Saraf R.F. // Nano Lett. 2004. Vol. 4. P. 939.
87. Berry V., Gole A., Kundu S., Murphy C.J., Saraf R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 17600.
88. Nogi M., Yano H. // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1849.
89. Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 599.

90. Lee S.-K., Yun D.S., Belcher A.M. // *Biomacromolecules*. 2006. Vol. 7. P. 14.
91. Berry V., Saraf R.F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 6668.
92. Samanta B., Yan H., Fischer N.O., Shi J., Jerryc D.J., Rotello V.M. // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 1204.
93. Nanocomposite science and technology / Eds P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun
Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
94. Grzelczak M., Correa-Duarte M.A., Salgueirino-Maceira V., Giersig R.D.M., Liz-Marzán L.M. // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 415.
95. Correa-Duarte M.A., Pérez-Juste J., Sánchez-Iglesias A., Giersig M., Liz-Marzán L.M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 4375.
96. Zhang S., Ni W., Kou X., Yeung M.H., Sun L., Wang J., Yan C. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 3258.
97. Grzelczak M., Correa-Duarte M.A., Salgueirino-Maceira V., Rodríguez-González B., Rivas J., Liz-Marzán L.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7026.
98. Qian H.-S., Antonietti M., Yu S.-H. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 637.
99. Li T., Ye B., Niu Z., Thompson P., Seifert S., Lee B., Wang Q. // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 1046.
100. Gensheimer M., Becker M., Brandis-Heep A. Wendorff J.H., Thauer R.K., Greiner A. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 2480.
101. Singh A., Hede S., Sastry M. // *Small*. 2007. Vol. 3. P. 466.
102. Tahir M.N., Eberhardt M., Therese H.A., Kolb P.T.U., Müller W.E.G., Schröder H.-C., Tremel W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 4803.
103. Hu M.-S., Chen H.-L., Shen C.-H., Hong L.-S., Huang B.-R., Chen K.-H., Chen L.-C. // *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. P. 102.
104. Dixit S.K., Goicochea N.L., Daniel M.-C., Murali A., Bronstein L., De M., Stein B., Rotello V.M., Kao C.C., Dragnea B. // *Nano Let.* 2006. Vol. 6. P. 1993.
105. Liu M., Zhao Q., Wang C., Mo Z., Cao S. // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 2537.
106. Agrawal R., Saxena N.S., Sharma K.B., Thomas S., Sreekala M.S. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 277. P. 77.
107. Bromley K.M., Patil A.J., Perriman A.W., Stubbs G., Mann S. // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 796.
108. Dong H., Wang D., Sun G., Hinestroza J.P. // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 6627.
109. Sugunan A., Melin P., Schnürer J., Hilborn J.G., Dutta J. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 77.
110. Antoniadis G., Paraskevopoulos K.M., Bikiaris D., Chrissafis K. // *Thermochim. Acta*. 2009. Vol. 493. P. 68.
111. Wallbank A.I., Corrigan J.F. // *Can. J. Chem.* 2002. Vol. 80. P. 1592.
112. Shiho H., Kawahashi N. // *Coll. Polym. Sci.* 2000. Vol. 278. P. 270.
113. Sugimoto T. Fine particles: Synthesis, characterization and mechanism of crown.
N.Y.: Marcel Dekker, 2000.
114. Carroll J.B., Waddon A.J., Nakade H., Rotello V.M. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, N 17. P. 6289.
115. Yoshinaga K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. Vol. 75. P. 2349.
116. Jungmann N., Schmidt M., Mascos M. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, N 11. P. 3974.
117. Sanji T., Nakatsuka Y., Tanaka M., Sakurai H. // *Chem. Let.* 2003. Vol. 32, N 10. P. 980.
118. Iskandar F., Mikrajuddin A., Okuyama K. // *Nano Let.* 2001. Vol. 1. P. 231.
119. Iskandar F., Mikrajuddin A., Okuyama K. // *Nano Let.* 2002. Vol. 2. P. 389.
120. Thill A., Spalla O. // *J. Coll. Interface Sci.* 2005. Vol. 291. P. 477.
121. Jain S., Goossens J.G.P., van Duin M. // *Macromol. Symp.* 2006. Vol. 233. P. 225.
122. Jang J., Park H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 83. P. 1817.

123. *Belton D.J., Patwardhan S.V., Perry C.C. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 4629.*
124. *Patwardhan S.V., Mukherje N., Clarson S.J. // Silicon Chem. 2002. Vol. 1. P. 47.*
125. *Belton D.J., Patwardhan S.V., Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Perry C.C. // PNAS. 2008. Vol. 105, N 16. P. 5963.*
126. *Annenkov V.V., Patwardhan S.V., Belton D., Danilovtseva E.N., Perry C.C. // Chem. Commun. 2006. P. 1521.*
127. *Hawkins K.M., Wang S.S., Ford D.M., Shantz D.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 9112.*
128. *Jia Y., Gray G.M., Hay J.N., Li Y., Unali G.-F., Baines F.L., Armes S.P. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 2202.*
129. *Li X., Yang T., Gao Q., Yuan J. // J. Colloid. Interface. Sci. 2009. Vol. 338, N 1. P. 99.*
130. *Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Filina E.A., Likhoshway Y.V. // J. Polym. Pt. A. Polym. Chem. 2006. Vol. 44. P. 820.*
131. *Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Likhoshway Y.V., Patwardhan S.V., Perry C.C. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 553.*
132. *Demadis K.D., Ketsetzi A., Pachis K., Ramos V.M. // Biomacromolecules. 2008. Vol. 9. P. 3288.*
133. *Leng B., Shao Zh., Bomans P.H.H., Brylka L.J., Sommerdijk N.A.J.M., de With G., Ming W. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 1703.*
134. *Saito R., Kobayashi S., Hosoya T. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 97. P. 1835.*
135. *Saito R., Tobe T. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 93. P. 749.*
136. *Saito R., Tobe T. // Polym. Adv. Technol. 2005. Vol. 16. P. 232.*
137. *Ratta V., Ayambem A., McGrath J.E., Wilkes G.L. // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 6173.*
138. *Wahab M.A., Kim I.I., Cho W.J., Ha C.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 417. P. 127.*
139. *Lee J.H., Im J.S., Song K.W., Lee J.O., Yoshinaga K. // J. Macromol. Sci. Pt. A. Pure App. Chem. 2004. Vol. 41. P. 345.*
140. *Chang C., Wang G.P., Tsai H.C., Hong Y.S. // Inter. J. Polym. Anal. Charact. 2003. Vol. 8. P. 157.*
141. *Zhang Y.H., Li Y., Fu S.Y., Xin J.H., Daoud W.A., Li L.F. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 8373.*
142. *Yen C.T., Chen W.C., Liaw D.J., Lu H.Y. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 7079.*
143. *Cheval N., Xu F., Gindy N., Brooks R., Zhu Y., Fahmi A. // Macromol. Chem. Phys. 2011. Vol. 212. P. 180.*
144. *Karatas S., Kayaman-Apohan N., Demirer H., Gungor A. // Polym. Adv. Technol. 2007. Vol. 18. P. 490.*
145. *Shen L., Phang I.Y., Liu T., Zeng K. // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 8221.*
146. *Xu X., Li B., Lu H., Zhang Z., Wang H. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 254. P. 1456.*
147. *Liu X., Wu Q., Berglund L.A. // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 4967.*
148. *Long D.L., Burkholder E., Cronin L. // Chem. Inform. 2007. Vol. 38. P. 15.*
149. *Pope M.T. Polyoxometalate chemistry: From topology via self-assembly to applications. Heidelberg: Springer, 2001.*
150. *Long D.L., Cronin L. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 3698.*
151. *Gomez-Romero P. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 163.*
152. *He T., Yao J. // Prog. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 810.*
153. *Liu S., Kurth D.G., Möhwald H., Volkmer D. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 225.*
154. *Qi W., Li H., Wu L. // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 8257.*
155. *Jiang M., Wang E., Wei G., Xu L., Li Z. // J. Colloid. Interface Sci. 2004. Vol. 275. P. 596.*
156. *Hill C.L. // J. Mol. Catal. Chem. 2007. Vol. 262. P. 2.*
157. *Kozhevnikov I. Catalysts for fine chemical synthesis: Catalysis by polyoxometalates. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. Vol. 2.*

158. *Muradov N., Raissi A.T. // J. Sol. Energy. 2006. Vol. 128. P. 326.*
159. *Gómez-Romero P., Cuentas-Gallegos K., Lira-Cantú M., Casañ-Pastor N. // J. Mater. Sci. 2005. Vol. 40. P. 1423.*
160. *Han Y., Xiao Y., Zhang Z., Liu B., Zheng P., He S., Wang W. // Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 6543.*
161. *Cheval N., Xu F., Gindy N., Brooks R., Zhu Y.Q., Fahmi A. // Key Eng. Mater. 2010. Vol. 450. P. 169.*
162. *Arkhireeva A., Hay J.N. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 3122.*
163. *Arkhireeva A., Groth A.M., Hay J.N. // Polym. Int. 2007. Vol. 56. P. 350.*
164. *Chiefari J., Dao B., Groth A.M., Hodgkin J.H. // High. Perform. Polym. 2003. Vol. 15. P. 269.*
165. *US Patent 6333391. 2001.*
166. *Chen B.-K., Chiu T.-M., Tsay S.-Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 94. P. 382.*
167. *Chiang C.-L., Ma C.-C.M., Wu D.-L., Kuan H.-C. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2003. Vol. 41. P. 905.*
168. *Lu G., Huang Y., Yan Y., Zhao T., Yu Y. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2003. Vol. 41. P. 2599.*
169. *Chen B.-K., Fang Y.-T., Cheng J.-R., Tsay S.-Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 105. P. 1093.*
170. *Cornelius C.J., Marand E. // J. Membr. Sci. 2002. Vol. 202. P. 97.*
171. *Ahmad Z., Mark J.E. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3320.*
172. *Liu J., Gao Y., Wang F., Wu M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 75. P. 384.*
173. *Kramarenko V.Yu., Shantalil T.A., Karpova I.L., Dragan K.S., Privalko E.G., Privalko V.P., Fragiadakis D., Pissis P. // Polym. Adv. Technol. 2004. Vol. 15. P. 144.*
174. *Kyriakos K., Raftopoulos K.N., Pissis P., Kyritsis A., Naether F., Haeussler L., Fischer D., Vyalikh A., Scheler U., Reuter U. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. Vol. 128. P. 3771.*
175. *Lin H.-L., Chao T.-Y., Shih Y.-F., Dai S.A., Su W.-C., Jeng R.-J. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 984.*
176. *Lu G., Huang Y., Yan Y., Zhao T., Yu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102. P. 52.*
177. *Kuraoka K., Chujo Y., Yamazawa T. // Chem. Commun. 2000. P. 2477.*
178. *Hsiue G.-H., Chen J.-K., Liu Y.-L. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 76. P. 1609.*
179. *Gotoa Y., Otsukab N., Sawada H. // Polym. Adv. Technol. 2012. Vol. 23. P. 290.*
180. *Yoshinaga K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002. Vol. 75. P. 2349.*
181. *Nakane K., Ohashi J., Suzuki F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71. P. 185.*
182. *Uangvanich N., Mauritz K.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 67. P. 1799.*
183. *de Paul S.M., Zwanziger J.W., Ulrich R., Wiesner U., Spiess H.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 5727.*
184. *Zhu Z.-K., Yang Y., Yin J., Qi Z.-N. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 73. P. 2977.*
185. *Zheng M.-P., Jin Y.-P., Jin G.-L., Gu M.-Y. // J. Mater. Sci. Let. 2000. Vol. 19. P. 433.*
186. *Kobayashi S., Hanabusa K., Suzuki M., Kimura M., Shirai H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. Vol. 73. P. 1913.*
187. *Guo H., Zhao X., Ning G., Liu G. // Langmuir. 2003. Vol. 19, N 12. P. 4884.*
188. *Wu B., Guo C., Zheng N., Xie Z., Stucky G.D. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 17563.*
189. *Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2891.*
190. *Bavykin D.V., Friedrich J.M., Walsh F.C. // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2807.*
191. *Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. // Catal. Today. 2004. Vol. 96. P. 119.*
192. *Gang L., Anderson B.G., Grondelle J., Santen R.A. // Appl. Catal. D. 2002. Vol. 40. P. 101.*
193. *Zhang L., Yu J.C., Yip H.Y., Li Q., Kwong K.W., Xu A.-W., Wong P.K. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 10372.*
194. *Li H., Zhao G., Chen Z., Song B., Hanz G. // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 445.*

195. *Pega S., Boissiere C., Grosso D., Azais T., Chaumonnot A., Sanchez C. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 2784.*
196. *Bore M.T., Mokhonoana M.P., Ward T.L., Coville N.J., Datye A.K. // Microporous Mesoporous Mater. 2006. Vol. 95. P. 118.*
197. *Colilla M., Manzano M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M., Boissiere C., Sanchez C. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1821.*
198. *Bore M.T., Marzke R.F., Ward T.L., Datye A.K. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 5022.*
199. *Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 599.*
200. *Goettmann F., Boissiere C., Grosso D., Mercier F., Le Floch P., Sanchez C. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 7416.*
201. *Zheng T.H., Pang J.B., Tan G., He J.B., McPherson G.L., Lu Y.F., John V.T., Zhan J.J. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 5143.*
202. *Hampsey J.E., Arsenault S., Hu Q.Y., Lu Y.F. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2475.*
203. *Coelho C., Azais T., Bonhomme C., Bonhomme-Courty C., Boissiere C., Laurent G., Massiot D. // Comptes Rendus Chimie. 2008. Vol. 11. P. 387.*
204. *Sanchez C., Arribart H., Giraud Guille M.M. // Nat. Mater. 2005. Vol. 4. P. 277.*
205. *Backov R. // Soft. Mater. 2006. Vol. 2. P. 452.*
206. *Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. // Comptes Rendus Chimie. 2010. Vol. 13. P. 3.*
207. *Yogo T., Yamamoto T., Sakamoto W., Hirano S.H. // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. P. 3290.*
208. *Nicole L., Rozes L., Sanchez C. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3208.*
209. *Hirano S.I., Yogo T., Sakamoto W., Yamada S., Nakamura T., Yamamoto T., Ukai H., Bannp K., Nakafuku T., Ando Y. // J. Sol.-Gel. Sci. Tech. 2003. Vol. 26. P. 35.*
210. *Kwak G., Kim S.Y., Fujiki M., Masuda T., Kawakami Y., Aoki T. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 1864.*
211. *Caruso R.A., Antonietti M., Giersig M., Hentze H.-P., Jia J. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1114.*
212. *Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C., Backov R. // New J. Chem. 2008. Vol. 32. P. 1284.*
213. *Okuyama K., Lenggoro I.W. // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58. P. 537.*
214. *Ruiz A.M., Dezanneau G., Arbiol J., Cornet A., Morante J.R. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 862.*
215. *Mutin P.H., Lafond V., Popa A.F., Granier M., Markey L., Dereux A. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 5670.*
216. *Zoppi R.A., Das Neves S., Nunes S.P. // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 5461.*
217. *Pang J.-B., Qiu K.-Y., Wei Y. // Chin. J. Chem. 2001. Vol. 19. P. 198.*
218. *Kosuge K., Sing P.S. // Chem. Let. 1999. P. 9.*
219. *Kim H., Pramanik N.C., Ahn B.Y., Seok S.I. // Phys. Stat. Sol. 2006. Vol. 203. P. 1962.*
220. *Miroux S., Duguet E., Sanchez C. // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 1563.*
221. *Liu J.W., Jiang X.M., Ashley C., Brinker C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 7567.*
222. *Ruiz-Hernandez E., Lopez-Noriega A., Arcos D., Izquierdo-Barba I., Terasaki O., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 3455.*
223. *Sorensen M.H., Corkery R.W., Pedersen J.S., Rosenholm J., Alberius P.C. // Microporous Mesoporous Mater. 2008. Vol. 113. P. 1.*
224. *Muoto C.K., Jordan E.H., Gell M., Aindow M. // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 3102.*
225. *Muoto C.K., Jordan E.H., Gell M., Aindow M. // J. Therm. Spray Technol. Vol. 21. P. 1309.*

226. Jiang T., Mukherjee A.K. // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 769.
227. Azurdia J., Marchal J., Laine R.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 2749.
228. Prakash I., Muralidharan P., Nallamuthu N., Satyanarayana N., Venkateswarlu M., Carnahan D. // J. Amer. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 2220.
229. Shiono T., Shiono K., Miyamoto K., Pezzotti G. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 235.
230. Duan X., Yuan D., Cheng X., Luan C., Sun Z., Wei X., Guo S., Xu D., M. Lv. // Inorg. Chem. Commun. 2004. Vol. 7. P. 62.
231. Han Y.S., Li J.B., Ning X.S., Chi B. // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. P. 3455.
232. Suzuki T., Horibuchi K., Ohishi Y. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 2304.
233. Merikhi J., Jungk H.O., Feldmann C. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 1311.
234. Jeevanandam P., Koltypin Yu., Gedanken A. // Mater. Sci. Eng. B. 2002. Vol. 90. P. 125.
235. Rajic N., Ceh M., Gabrovsek R., Kaucic V. // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. P. 1719.
236. Belmonte M. // Adv. Eng. Mater. 2006. Vol. 8. P. 693.
237. Lee K.N. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 133–134. P. 1.
238. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. // Science. 2002. Vol. 296. P. 280.
239. Gleeson B. // J. Propul. Power. 2006. Vol. 22. P. 375.
240. Direr S., Ceccato R., Babonneau F. // J. Sol.-Gel. Sci. Technol. 2005. Vol. 34. P. 53.
241. Cao X.Q., Vassen R., Stoever D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 1.
242. Tian S., Chen C.Z., Wang D.Y., Ji Q. // Surf. Rev. Let. 2005. Vol. 12. P. 369.
243. Vassen Y.R., Kerkhoff G., Stoever D. // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 303. P. 100.
244. Chen L.B. // Surf. Rev. Let. 2006. Vol. 13. P. 535.
245. Riedel R., Mera G., Hauser R., Klonczynski A. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2006. Vol. 114. P. 425.
246. Ionescu E., Papendorf B., Kleebe H.-J., Riedel R. // J. Amer. Ceram. Soc. A. 2010. Vol. 93. P. 1783.
247. Ferrari J.L., Lima K.O., Maia L.J.Q., Ribeiro S.J.L., Goncalves R.R. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 1230.
248. Almeida R.M., Marques A.C., Pelli S., Righini G.C., Chiasera A., Mattarelli M., Montagna M., Tosello C., Goncalves R.R., Portales H., Chaussedent S., Ferrari M., Zampedri L. // Philos. Mag. 2004. Vol. 84. P. 1659.
249. Goncalves R.R., Carturan G., Zampedri L., Ferrari M., Chiasera A., Montagna M., Righini G.C., Pelli S., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 322. P. 306.
250. Balda R., Fernandez J., Fernandez-Navarro J.M. // Opt. Express. 2009. Vol. 17. P. 8781.
251. Maia L.J.Q., Mastelaro V.R., Pairis S., Hernandez A.C., Ibanez A. // J. Solid. State. Chem. 2007. Vol. 180. P. 611.
252. Goncalves R.R., Carturan G., Zampedri L., Ferrari M., Montagna M., Chiasera A., Righini G.C., Pelli S., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y. // Appl. Phys. Let. 2002. Vol. 81. P. 28.
253. Zampedri L., Righini G.C., Portales H., Pelli S., Zampedri L., Nunzi G.C., Montagna M., Mattarelli M., Goncalves R.R., Ferrari M., Chiasera A., Bouazaoui M., Armellini C. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. Vol. 345–346. P. 580.
254. Goncalves R.R., Carturan G., Montagna M., Ferrari M., Zampedri L., Pelli S., Righini G.C., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y. // Opt. Mater. 2004. Vol. 25. P. 131.
255. Ferrari J.L., Lima K.O., Maia L.J.Q., Ribeiro S.J.L., Gomes A.S.L., Goncalves R.R. // J. Nanosc. Nanotech. 2010. Vol. 10. P. 1.
256. Goncalves R.R., Guimarães J.J., Ferrari J.L., Maia L.J.Q., Ribeiro S.J.L. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. P. 4846.

257. *Polman A., van Veggel F.C.J.M. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2004. Vol. 21. P. 871.*
258. *Andersson N., Alberius P., Ortegren J., Lindgren M., Bergstrom L. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3507.*
259. *Li L., Tsung C.K., Ming T., Sun Z.H., Ni W.H., Shi Q.H., Stucky G.D., Wang J.F. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 2956.*
260. *Chen C.-H., Garofano J.K.M., Muoto C.K., Mercado A.L., Suib S.L., Aindow M., Gell M., Jordan E.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 367.*
261. *Muoto C.K., Jordan E.H., Gell M., Aindow M. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 372; 4207.*
262. *Borrell A., Rocha V.G., Torrecillas R., Fernandez A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 2048.*
263. *Maensiri S., Laokul P., Klinkaewnarong J., Amornkitbamrung V. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 447. P. 44.*
264. *Sun J., Gao L., Iwasa M., Nakayama T., Niihara K. // Ceram. Int. 2005. Vol. 31. P. 1131.*
265. *Hirota K., Hara H., Kato M. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 458. P. 216.*
266. *Kobayashi S., Kawai W. // Composites. Pt. A. 2007. Vol. 38. P. 114.*
267. *Lee S.Y., Kim H., McIntyre P.C., Saraswat K.C., Byun J. S. // Appl. Phys. Let. 2003. Vol. 82. P. 2874.*
268. *Dusza J., Blugan G., Morgiel J., Kuebler J., Inam F., Peijs T., Reece M.J., Puchy V. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 3177.*
269. *Waada K., Yamada K., Kondo T., Mitsudo T. // Chem. Let. 2001. Vol. 1. P. 12.*
270. *Liu Z., Sakamoto Y., Ohsuma T., Higara K., Terasaki O., Ko C.H., Shin H.J., Rioo R. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3107.*
271. *Han Y.-H., Kim J.M., Stucky G.D. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 2068.*
272. *Shin H.J., Rioo R., Liu Z., Terasaki O. // J. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 1246.*
273. *Watson J.M., Oskan U.S. // J. Catal. 2002. Vol. 210. P. 295.*
274. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1995. № 6. С. 1096.*
275. *Epifani M., Giannini C., Tapfer L., Vasanelli L. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 2385.*
276. *Sort J., Surinach S., Baro M.D., Muraviev D., Dzhardimalieva G.I., Golubeva N.D., Pomogailo S.I., Pomogailo A.D., Macedo W.A.A., Weller D., Skumryev V., Nogues J. // Adv. Mater. 2006. P. 466.*
277. *Baikerikar K.K., Scranton A.B. // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 431.*
278. *Chou Y.-C., Wang Y.-Y., Hsieh T.-E. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 105. P. 2073.*
279. *Chang C.-C., Chang C.-H. // Polym. Int. 2010. Vol. 59. P. 910.*
280. *Schubert U. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2003. Vol. 26. P. 47.*
281. *Park J. // Fractals. 2001. Vol. 8. P. 301.*
282. *Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 1027.*
283. *Coltrain B.K., Landry C.J.T., O'Reilly J.M., Chamberlain A.M., Rakes G.A., Sedita J.S.S., Kelts L.W., Landry M.R., Long V.K. // Chem. Mater. 1993. Vol. 5. P. 1445.*
284. *Tian D., Blacher S.W., Jerome R. // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 951.*
285. *Tillotson T.M., Hrubesh L.W., Simpson R.L., Lee R.S., Swansiger R.W., Simpson L.R. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. Vol. 225. P. 358.*
286. *Tillotson T.M., Gash A.E., Simpson R.L., Hrubesh L.W., Satcher J.H., Poco Jr. J.F. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 285. P. 338.*
287. *Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. // Propellants Explos. Pyrotech. 2004. Vol. 29. P. 39.*
288. *Teipel U. (Ed.). Energetic materials: Particle processing and characterization / Ed. by U. Teipel. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.*
289. *Cudzilo S., Kicinski W. // Propellants Explos. Pyrotech. 2009. Vol. 34. P. 155.*

290. *Schubert U.* // *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 173.
291. *Bhandarkar S.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. P. 1180.
292. *Martino A., Sault A.G., Kawola J.S., Boespflug E., Phillips M.L.F.* // *J. Cat.* 1999. Vol. 187. P. 30.
293. *Kobayashi S., Kawai W.* // *Composites. Pt. A.* 2007. Vol. 38. P. 114.
294. Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Беспалов И.А., Маринин В.М. URL: http://www.niistali.ru/article/article_15.htm
295. Кобылкин И.Ф., Беспалов И.А., Маринин В.М. “Жидкая броня” – миф или реальность: Баллистическая стойкость текстильной брони, пропитанной при быстром сдвиге жидкостью // *Оборонная техника.* 2009. № 1–2.
296. Григорян В.А., Дашевская О.Б., Чухин Б.Д., Хромушин В.А. // *Актуальные проблемы защиты и безопасности: Тр. 3-й Всерос. научно-практич. конф.: В 2 т.* СПб., 2000. Т. 2.
297. *Lee Y.S., Wetzel E.D., Wagner N.J.* // *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38. P. 2825.
298. Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М. *Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Под ред. В.А. Григоряна.* М.: РадиоСофт, 2008.

Глава 4

ФИЗИКО-ХИМИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ НАНОСИСТЕМ

Введение

Движущей силой развития интеркаляционной химии являются существенные улучшения свойств получаемых нанокомпозитов и создание материалов с новыми свойствами. Формирующиеся гибридные структуры (по-английски их иногда называют “ship-in-the-bottle”) определяют важные функциональные характеристики, отличные от простых аддитивных свойств: заметную механическую прочность, повышенные жесткость, тепло- (снижение коэффициента теплового расширения) и термостойкость и другие теплофизические свойства, водонепроницаемость, интересные барьерные свойства при газоразделении, повышенную пламя- и огнестойкость, электрическое и электрохимическое поведение, стабильность размеров, химическую стойкость [1–20].

Гибридофазные нанокомпозиты вызывают не только научный, но и промышленный интерес, поскольку обеспечивают улучшенные физико-механические свойства по сравнению с традиционными наполнителями типа углеродной сажи или осажденного силикагеля [21]. Уже в конце XX в. исследовались методы получения гибридных нанокомпозитов из раствора полимеров или полимеризацией *in situ* в сочетании с процессами деламации и эксфолиации [22, 23]. Однако эти методы имели технологические недостатки: плохо сочетались с процессами получения полимеров и требовали большого количества органических растворителей. В начале 1990-х годов появился более удобный метод получения гибридных нанокомпозитов на примере ПЭО и ММТ (монтмориллонит), который выгодно демонстрировал как сам интеркаляционный процесс в расплаве полимера, так и потенциальные применения получаемых продуктов в твердофазных электролитах перезаряжаемых литиевых батарей.

Но многообещающая промышленная стратегия в этой сфере сформировалась после того, как группа исследователей компании “Toyota” [24–26] обнаружила беспрецедентное упрочнение механических свойств полимер-слоистых нанокомпозитов на основе нейлона, которые основывались на необычайно больших поверхностных контактах ингредиентов и высоком аспектном отношении, достигаемом в интеркаляционно/эксфолиационном процессе, и на гомогенном диспергировании силикатных пластин в полимерной матрице [27, 28]. С нанокомпозитами такие функциональные материалы связывают, с одной стороны, нанометровые (1–5 нм) размеры галерей слоистых силикатов, расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами, а с другой – величины их эксфолиированных фрагментов [29].

Наиболее распространенными гибридными органо-неорганическими нанокомпозитами являются полимер-глинистые, сочетающие органические

полимеры со смектитами. ММТ является наиболее удобным слоистым силикатом для применения в интеркаляционных системах, поскольку его залежи в природе неограниченны и легко осуществляется обмен внутрислоевых неорганических катионов ММТ на органические, такие как аммонийные с длинными углеводородными цепями. Подобная модификация обеспечивает лучшую совместимость силиката с полимерной матрицей [30, 31]. Полимер вводится в межслоевое пространство смектита пенетрацией из раствора/расплава с последующей деламинацией (расслоением) или эксфолиацией (шелушением) с образованием *in situ* минеральных наночастиц, которые индивидуально распределены в полимере. Интеркаляция органического ингредиента в неорганические материалы, обладающие лимитированным межслоевым пространством, с сохранением их слоистой природы, с одной стороны, превосходный путь конструирования новых органо-неорганических наноансамблей [9], а с другой – дополнительная возможность для изучения физико-химии этих систем. Это – супрамолекулярные образования с оригинальной молекулярной архитектурой (см., например, [9]).

Жесткие кристаллические матрицы таких материалов (“хозяин”) с регулируемой системой перколяционных пор и слоев нанометровых размеров способны заполняться атомными или молекулярными структурами “гостей”: молекулами органических веществ (не только звеньями мономеров, но и растворителями, галоидами, краун-эфирами, криптандами и др.), кластерами, наночастицами, неорганическими координационными полимерами типа $(\text{CdS})_x$, а также большими молекулами, подобными молекулам фуллеренам C_{60} . Например, обнаружена интеркаляция функционализованного этилендиамином бакминстерфуллерена в слюдоподобный силикат типа гекторита [32].

Наиболее существенны и другие задачи, решение которых тесно связано с интеркаляционной физико-химией периодических мезопористых структур: сорбция и фазовые переходы; ионный обмен и комплексообразование; формирование металлических, оксидных и сульфидных, а также полупроводниковых кластеров и нанопроволок; ковалентная прививка лигандных и функциональных групп к слоям “хозяина”; выявление состава и структуры гибридных материалов, получаемых *in situ* сборкой, конденсацией, полимеризацией или внедрением заранее приготовленных макромолекул в межслоевое пространство, выявление топохимии отдельных реакционных стадий и др. Интересные свойства таких материалов – биологическая инертность, легкость удаления продуктов метаболизма из организма, высокая сорбционная емкость, что обуславливает их применение в качестве энтеросорбентов (см. главу 6).

Проблемам интеркаляции органических, металлоорганических и неорганических соединений, а также свойствам образующихся продуктов посвящено большое число публикаций (более ранние исследования в этой области обобщены нами в обзорах [33, 34]). Основной всплеск исследований приходится на последние 10 лет и связан, главным образом, с “наведением мостов” между неорганическими материалами, обладающими интеркаляционными свойствами, и формирующимися интермедиями, а также характеристике образующихся гибриднофазных нанокомпозитов.

4.1. Состав, структура и интеркаляционные свойства слоистых материалов

Из 4000 известных видов минералов несколько сотен имеют цеолитоподобные структуры (амфотеросиликаты) [35, 36]. Слоистые силикаты, или смектиты (smectite), смектитовые глины, – группа глинистых минералов (двумерные слоистые алюмо- или филлосиликаты, такие как ММТ), состоящая из кристаллических образований как природного происхождения, так и получаемых различными синтетическими методами (включая гидротермальный, золь-гель-синтезы и др.). Это важнейший тип твердых веществ, особенность которых – слабая связь между отдельными слоями. Природная натуральная глина Na-ММТ интеркаляционной чистоты, модифицированная длинноцепочечными аммонийными катионами, например триметилдоктадецил аммонийхлоридом, обладает обменной емкостью 1.2 мг-экв/г, содержит 56.3 мас. % неорганического компонента, имеет базальное расстояние $d_{001} = 2.07$ нм и аспектное отношение (aspect ratio, отношение длины к толщине) AR от 80 до 1120 (среднее AR = 320). Для примера приведем оксидный состав нативного монтмориллонита (%): SiO_2 – 62.9; Al_2O_3 – 19.6; TiO_2 – 0.009; FeO – 0.32; Fe_2O_3 – 3.35; MnO – 0.006; MgO – 3.05; CaO – 1.68; Na_2O – 0.153; K_2O – 0.53; обменная емкость – 0.76 мг-экв/г. Для немодифицированного ММТ толщина одного структурного слоя составляет около 1 нм (0.96 нм), поверхность пластин достигает 800 м²/г; агрегаты состоят из десятков таких пластин, их размер составляет (нм): сапонит (saponite) – 50–60; ММТ – 100–150; гекторит – 200–300; для последнего наблюдается и высокое AR [30].

Известны и другие природные материалы, используемые благодаря своим ярко выраженным интеркаляционным способностям для получения нанокompозитов: гекторит (hectorite), лапонит (laponite), нонтронит (nontronite), байделит (beidelite), волконскоит (volkonskoite), сепиолит (sepiolite), стевенсит (stevensite), соконит (sauconite), суайнфордит (swinfordite), кенияит (kenyaite), бентонит (bentonite) (бентонитовая глина, содержащая главным образом ММТ, $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, $d_{001} = 1.206$ нм, продукт эрозии вулканического пепла), слоистые силикаты группы слюд: вермикулит (vermiculite), иллит (illite) и близкая к ним гидрослюда тубулярный “аттапульгит” (tubular attapulgite) – разновидность палыгорскита – минерала с тубулярным строением вследствие гофрировки структурных слоев, и др.

Структура и состав слоевых силикатов, их физико-химические свойства, природа активной поверхности достаточно давно и детально изучены, их модели и свойства интеркалированных систем рассматривались во многих обзорах (см., например, [37]). Это специфические материалы, внутрислое-вое пространство которых включает сэндвичевые ОН-группы октаэдральных алюминийгидроксидных силикатных слоев и атомы кислорода тетраэдрических силикатных листов: кристаллы состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов в соотношении 2:1. Основным строительным блоком являются тетраэдры $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4$ и октаэдры $\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6$, в которых $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+, 3+}$. В каолине ($\text{M} = \text{Fe}$ и Mg) тетраэдры и октаэдры конденсируются в монослой с соотношением 1:1. Во многих минералах наблюдается изоморфизм, связанный с замещением Si^{4+} в тетраэдральных слоях или Al^{3+} или Mg^{2+} в октаэдральных слоях. При этом в

зависимости от валентного состояния обмениваемых ионов решетка может приобретать заряд: от электрически нейтрального в минеральных группах пиррофиллита (pyrophyllite) и талька (talk) до $x + y$, равного 0.25–0.6 (слоистые силикаты с таким зарядом как раз и называют смектитам), 0.6–0.9 – в вермикулитах, синтетических глинах типа гекторита $\text{MgO}(\text{SiO}_2)_s(\text{Al}_2\text{O}_3)_a(\text{AB})_b(\text{H}_2\text{O})_x$ (AB – ионная пара типа NaF) и даже 1 для слюды. Оксидный состав Na-гекторита – $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33}\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, а тетракремниевой калиевой слюды – $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$.

Идеализированная структура 2:1 слоистого силиката представляется двумя тетраэдральными листами, конденсированными с октаэдральными (соотношение между тетраэдрическими и октаэдрическими слоями). Галерея нативного силиката обычно занята гидратированными катионами щелочного металла. Параметр, характеризующий интеркаляционную активность глинистых минералов, – расстояние между их слоями (базальное пространство, d_{001}), которое меняется в зависимости от природных форм смектитовых глин (кристаллической структуры алюмосиликата, размера обменивающихся катионов и количества воды в межламельном пространстве) (рис. 4.1). В синтетических слоистых двойных силикатах (LHD) имеются лишь октаэдрические каркасообразующие элементы (Al, Mg, Zn и др.).

Общая формула диоктаэдральных минералов (пиррофиллит, ММТ, вермикулит и др.), образованных Al-октаэдрами, может быть представлена в следующем виде: $(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)^4(\text{Al}_{4-y})^6(\text{OH})_4\text{O}_{20}\text{M}''_{(x+y)/n}(\text{H}_2\text{O})_w$. Содержание оксидов в вермикулите, например, составляет, мас. %: SiO_2 – 38.8; Al_2O_3 – 13.8; TiO_2 – 1.97; FeO – 1.11; Fe_2O_3 – 6.25; MgO – 18.3; примесные оксиды: MnO – 0.03; Cr_2O_3 – 0.01; ZnO – 0.01; NiO – 0.12; CoO – 0.01; катионная емкость такого силиката – 1.36 мг-экв/г. Общая формула триоктаэдральных минералов на основе Mg-октаэдров (тальк, сапонит – биотит, гекторит и др.): $(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)^4(\text{Mg}_{6-y}\text{M}_y)^6(\text{OH})_4\text{O}_{20}\text{M}''_{(x+y)/n}(\text{H}_2\text{O})_w$, где x – степень изоморфного замещения.

Некоторые характеристики поверхности и пористости наиболее распространенных алюмосиликатов¹ приведены в табл. 4.1, 4.2 (см. также [38]).

¹ Как правило, для научных исследований используют стандартизованные глины типа SWy-1 (месторождение “County Creek”, США) или высокожелезистый смектит (“Gafsa”, Тунис), поставляемые компаниями “Source Clay Repository” и “Clay Minerals Society” или другими производителями (см., например [38]), Na-MMT (разработан в Университете Миссури штата Колумбия, США) – органосиликаты типа cloisite, вермикулит месторождения “Benahavis” (Малата, Испания). MMT-Cloisite 30B поставляется компаниями “Southern Clay Products Inc” (Texas, USA) и “Tokyo Kasei Industries Ltd”; Na⁺-MMT – компанией “Zhejiang Fenghong Clay Company” (Китай), модификатор, N-диаминооктадецилтриметил аммонийхлорид – компанией “Zhejiang Chemi-520 Agent Company” (Китай). Отметим также сравнительно широко используемые отечественные каолины (ангренский и глуховский), вермикулит Ковдорского месторождения и др. В вермикулите Ковдорского месторождения между слюдными пакетами локализован гидратный слой $(\text{Si}_3^{4+}\text{Al})\text{O}_{10}^{2-}(\text{Mg}^{2+})_6(\text{OH})^{4-}$, ионы Mg окружены 12 молекулами воды, образующими двухслойную оболочку Mg^{2+} . При замене межслоевого катиона магния на одновалентные катионы исходный минерал разделяется на отдельные слои, прочность связи между которыми зависит от состояния воды, ее молекулярной подвижности. Сначала ионы Mg^{2+} замещают на Na⁺ (кипячением в водном насыщенном растворе NaCl), на второй стадии ионы натрия замещают на RNH_3^+ (при кипячении с 20–40%-ным водным раствором соответствующего алкиламмонийхлорида), катионообменная емкость – 1.7 мг-экв/г, после сильного одномерного набухания высушивают на воздухе. Содержание воды в сухом продукте – 15–20 мас. %.

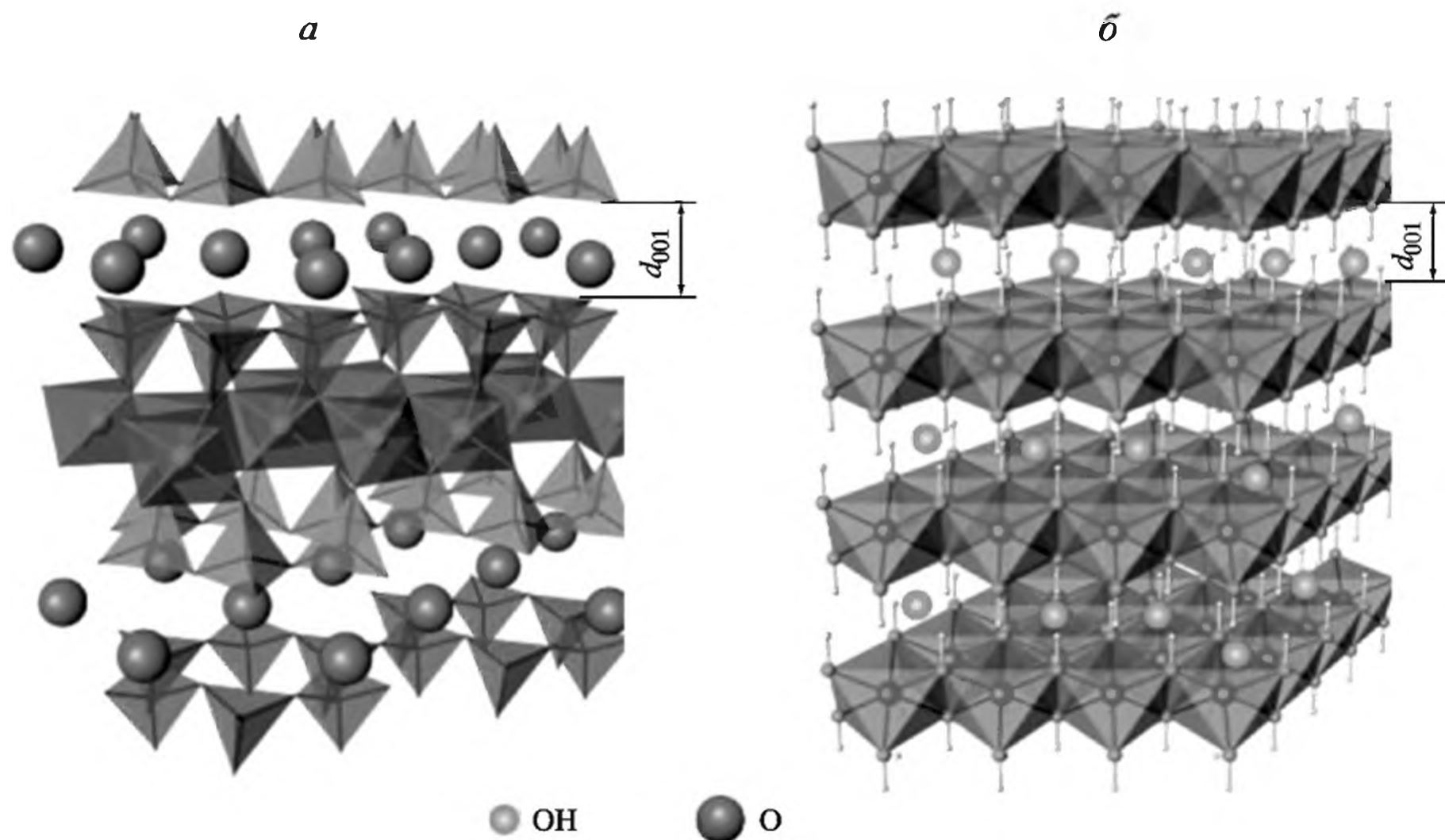


Рис. 4.1. Общая кристаллическая структура для 2:1 филлосиликатов (*a*) и 1:1 LHD (*б*)

Схематически представлены заполненные тетраэдры (Т) и октаэдры (О), замещающие элементы Y и меж-
слоевые ионы Z в природных (*a*) и синтетических (*б*) силикатах:

a. тальк: Т = Si, О = Mg (степень заполнения 3/3), Z – нет; гекторит: Т = Si, О = Mg (заполнение 3/3),
Y = Li, Z = Na⁺/Mg²⁺; сапонит: Т = Si, О = Mg (заполнение 3/3), Z = Na⁺/Mg²⁺, Y = Al; монтмориillonит:
Т = Si, О = Al (заполнение 2/3), Z = Na⁺/Mg²⁺, Y = Mg; бейделлит: Т = Si, О = Al (заполнение 2/3),
Z = Na⁺/Mg²⁺, Y = Al

б. брусит: О = Mg (заполнение 3/3), Т, Z, Y – нет; гиббсит: О = Al (заполнение 2/3), Т, Z, Y – нет; гидротал-
цит: О = Mg/Zn и др., Z = анионы типа Cl⁻, CO₃⁻, NO₃⁻, Т = Al

Таблица 4.1. Характеристики некоторых алюмосиликатов [39]

Силикат	Температура прокаливания, °С	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$ пор, см ³ /г
Монтмориillonит	Исходный	50.0	0.081
	450	368	0.392
	500	382	0.402
	550	360	0.382
Вермикулит	Исходный	23	0.043
	450	484	0.427
	500	471	0.396
Силикатные минералы	450	517	0.340
	500	600	0.398
	550	584	0.388

В присутствии молекул воды в галерее ММТ трудно получить четкие доказательства интеркаляционного процесса. В системах сухой ММТ/ПЭО, ММТ-В34 процесс интеркаляции, например с ПЭО, устанавливается различными физико-химическими методами, например рентгеновской диффракто-

Таблица 4.2. Характеристика некоторых модифицированных ММТ [40]

Органосиликат*	Модификатор – аммонийный катион**	2Θ, град.	d ₀₀₁ , нм	Концентрация модификатора, мг-экв/г
Cloisite® 10A	(CH ₃) ₂ (HT)(CH ₂ C ₆ H ₅)N ⁺	4.38	2.01	1.25
Cloisite® 6A	(CH ₃) ₂ (HT) ₂ N ⁺	2.38, 4.34	3.7	1.40
Cloisite® C20A	(CH ₃) ₂ (HT) ₂ N ⁺	2.42	–	–
Cloisite® 30B	(CH ₃) ₂ (T)(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ N ⁺	4.72	1.87	0.90

* Катионная обменная емкость немодифицированного силиката равна 0.926 мг-экв/г.
** Т (tallow) – амины жирных кислот гидрированного таллового масла (состав, %: C₁₈ – 65; C₁₆ – 30; C₁₄ – 5).

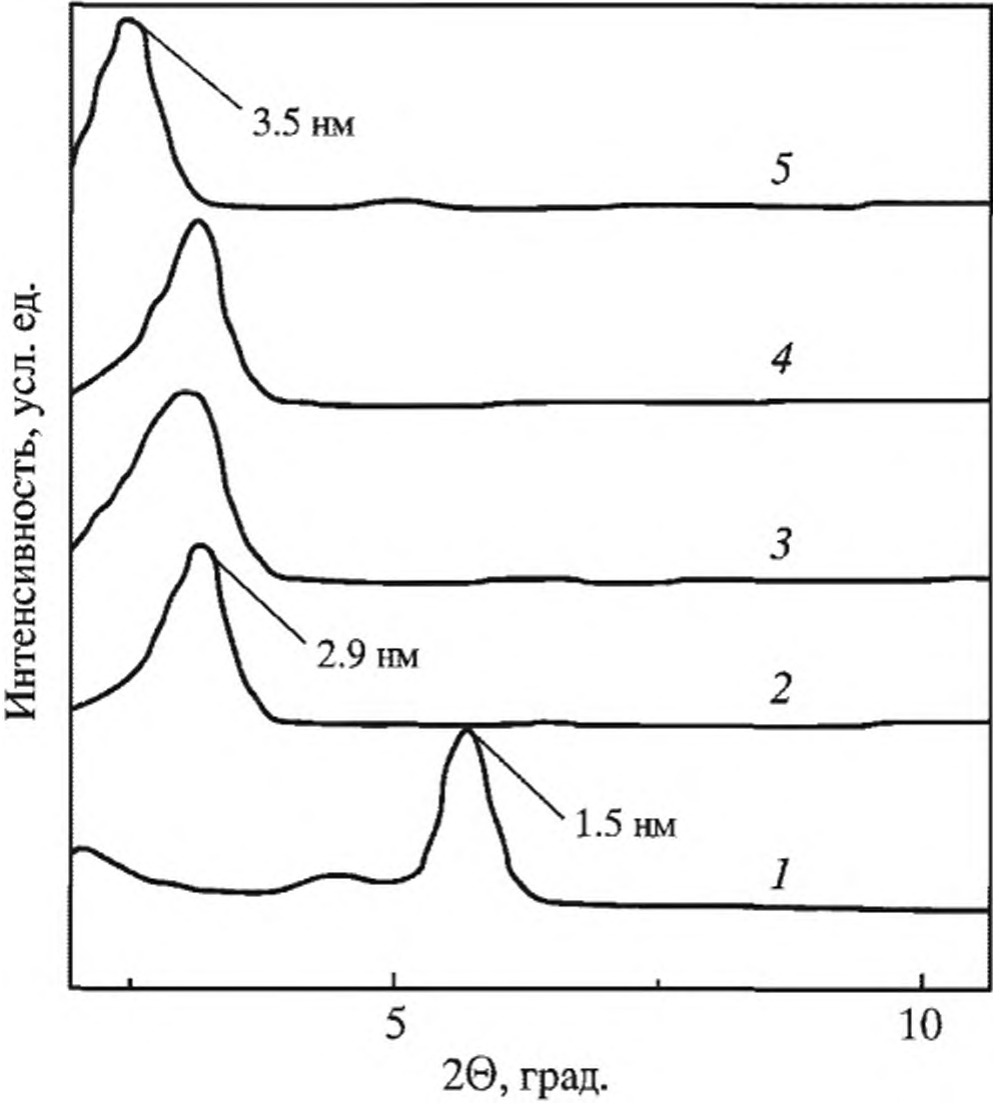


Рис. 4.2. WAXS порошка магадитита (пик при 2Θ = 5.7° соответствует базальному пространству 1.5 нм) (1), модифицированного магадитита (пик при 2Θ = 3.0° соответствует 2.9 нм) (2), органо-магадитита после отжига (30 мин, 160°C) (3), нанокомпозита органомагадитит-ПС (4), нанокомпозита магадитит-поликапролактан (пик при 2Θ = 2.5° соответствует 3.5 нм) (5)

метрией (РФА)², широкоугловым рентгеновским рассеянием (WAXS), ДСК и др. Проиллюстрируем это на примере магадитита, модифицированного длинноцепочечным фосфорсодержащим сурфактантом НТВР [41] (см. ниже), который по интеркаляционным свойствам близок к ОММТ (рис. 4.2).

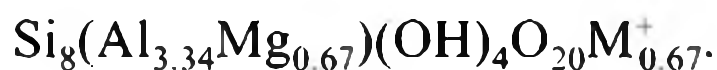
В большинстве слоистых систем базальное (внутрислоевое) пространство составляет не более 5 нм, толщина слоя, например, в перовските варьируется от 0.5 до 2.2 нм. Для дегидратированного Na-ММТ расстояние между соседними слоями составляет 1 нм (0.96 нм) и может увеличиваться до 1.25 нм, 1.50–1.55 и даже до 1.80–1.90 нм, когда в ламеллярное пространство внедряются соответственно моно-, би- или тримолекулярные слои воды. Слоистые перовскиты легко разделяются на индивидуальные нанолиты. С этой точки зрения, эксфолиация может рассматриваться как крайний случай интеркаляции.

² Порошковые образцы органосиликата сканируют отраженис в интервале углов 2Θ = 2–10°. Межслоевое пространство органосиликата вычисляют по уравнению Вульфа–Брегга по позиции пика d₀₀₁ на дифрактограмме λ = 2d · sin Θ, где λ – длина волны (при использовании Cu K_α излучения 0.1542 нм); d – межслоевое расстояние, Θ – угол дифракции. После вычитания фонового рассеивания интенсивность распределения рассеивания интегрируют по азимутальным углам и представляют как функцию рассеяния вектора q в пространстве:

$$d_{001} = \frac{2\pi}{q}; \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\Theta}{2} \quad \text{и} \quad d_{001} = \frac{1}{2 \sin(2\Theta/2)} \cdot \lambda$$

В синтетических глинах продольный размер дискообразных частичек определяется методами их приготовления: частички глины, полученной измельчением, имеют типичную форму пластин с продольным размером 0.1–1.0 мкм. Поскольку коллоидные размеры глин характеризуются необычайно большим соотношением длины к толщине, например для класса синтетических лапонитов $AR = 25\text{--}27$, то расслаиваемые глины обладают экстремально большой поверхностью. Значение $AR > 25$ является неотъемлемым требованием хороших интеркалирующих свойств материалов, представляющих интерес для технологии приготовления полимерных нанокомпозитов

(толщина эксфолиированных пластин – 0.7–2.5 нм) с существенно улучшенными характеристиками материалов. В отличие от слюды, катионы в природных формах смектитовых глин легко обмениваются в результате изоморфного замещения Al^{3+} на Mg^{2+} или на ионы переходных металлов. Например, в ММТ:



Обменная катионная емкость в зависимости от кристаллической структуры алюмосиликата равна 0.64–1.50 мг-экв/г (ММТ – 1.10; гекторит – 1.20; сапонит – 0.87 мг-экв/г и т.д.) [42]. В октаэдрическом слое возникает отрицательный заряд, компенсирующийся наличием в межслойном пространстве катионов металлов, которыми могут быть Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} или Al^{3+} . Кроме нестехиометрического октаэдрического замещения, природный ММТ может включать также тетраэдрические изоморфные замещения (в частности, Al^{3+} вместо Si^{4+}), а также избыточный отрицательный заряд на боковых гранях кристаллов и OH^{-} -группы основного характера. При замещении катионов M^{2+} на M^{3+} (Fe, Al, Ga) или на M^{4+} (Zr, Sn) в слоистых материалах, например LDH, обменная анионная емкость может достигать значительной (2–4 мг-экв/г) величины [43] (рис. 4.3).

Важное свойство ММТ – способность к набуханию в полярных реагентах как ионного (вода), так и неионного (одно- и многоатомные спирты, амины, нитрометан, ацетонитрил, кетоны, ароматические углеводороды и др.) типов. Молекулы реагентов внедряются между структурными алюмокремнекислородными слоями и легко раздвигают их. Такие молекулы хотя и образуют ион-дипольные, ван-дер-ваальсовы и водородные связи, но могут быть замещены другими молекулами, способными проникать в межслоевое пространство. В природных ММТ межслойное пространство занято катионами металлов, которые затрудняют диспергирование силикатов в полимерной матрице.

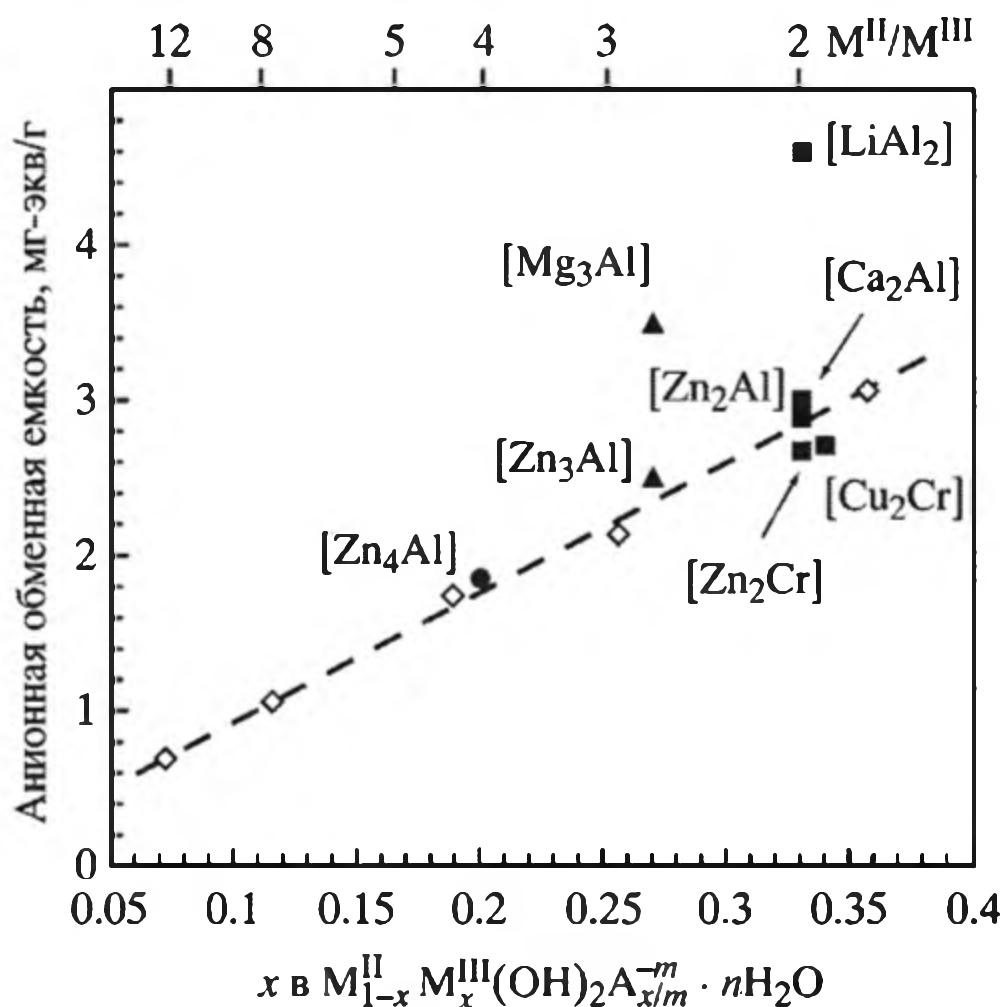
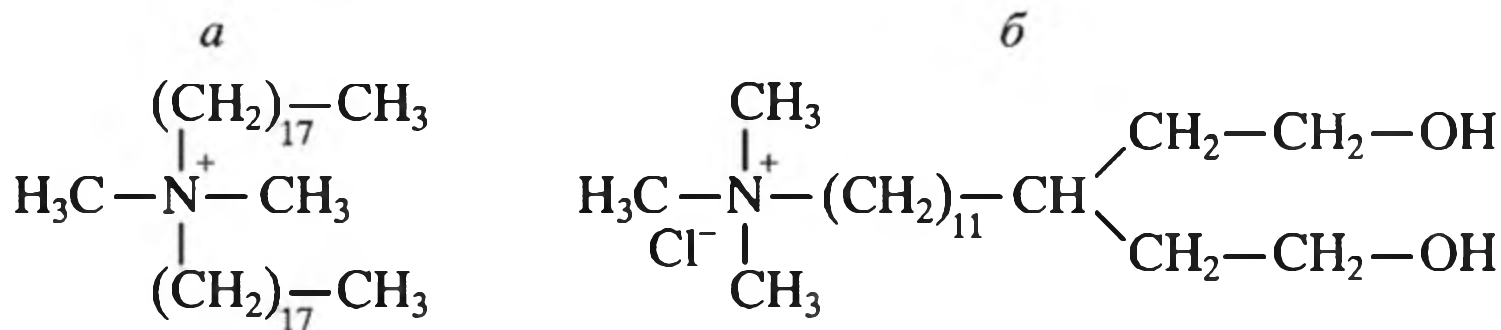


Рис. 4.3. Анионная обменная емкость как функция заряда слоя в LDH

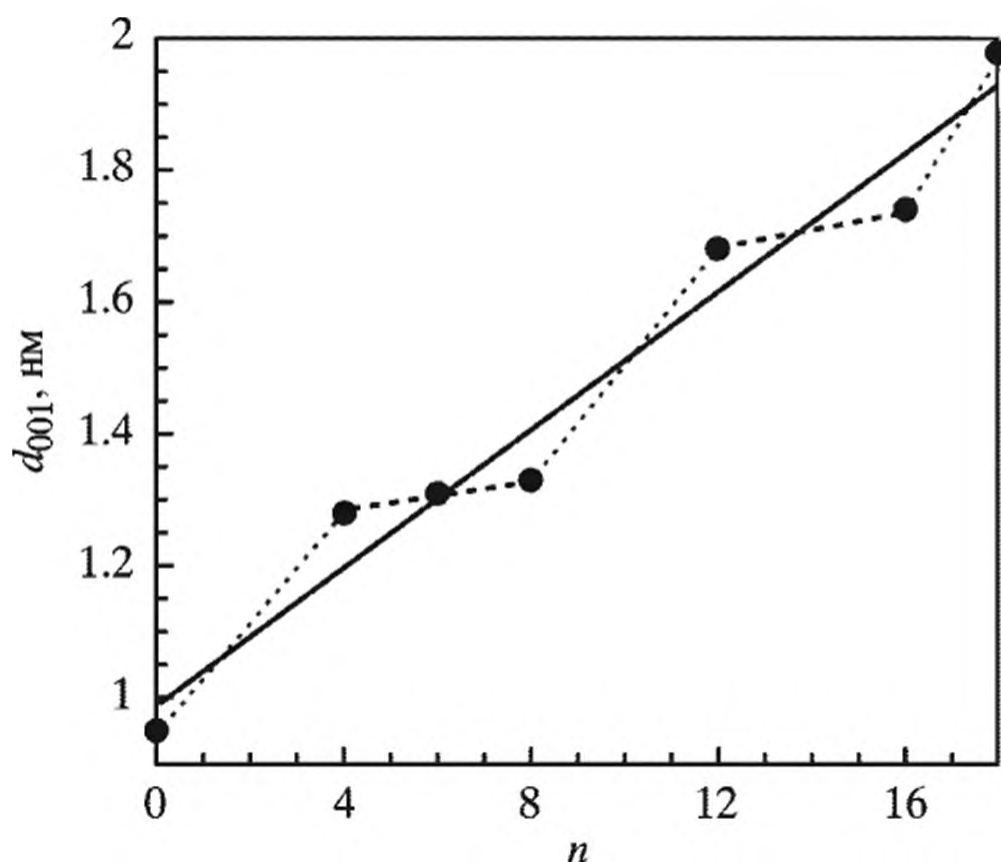
Замещение катионов металлов алкиламмонийными – распространенный метод улучшения диспергирования силикатов в полимерной матрице и улучшения совместимости с ней.

Межслоевые компенсирующие катионы слоистых силикатов могут также обмениваться на различные органические катионы: наиболее интересны катионы аммония с углеводородной цепью C_1-C_{18} . Часто используют катионные сурфактанты октадециламин (модификация поверхности ММТ 15~30 мас. %), гексадециламин, дециламин и додециламин, гексадецилтриметиламмоний хлорид, гексадецилдиметилбензиламмоний хлорид, октадецилтриметиламмоний хлорид, а также аммонийные катионы высших аминов жирных кислот, гидрированного талового масла типа метиленбис(2-гидроксиэтил)-таллов (2М2НТ) алкиламмоний $[CH_3(T)N(C_2H_4OH)_2]^+/MMT$. Тетраалкилдидиталловаммоний (см. *а* на схеме) – модификатор В34 в бентоните – увеличивает *d*-базальное пространство на 25% [44] (иногда для модификатора используют торговое название Nanomer 1.30Т). Выделим также ди(2-оксиэтил)-12 алкан-3-метил-аминохлорид (*б* на схеме),



аминоундеканоиловую кислоту, реже хиральный L-лейцин $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ и т.д. Так, обменная емкость ММТ увеличивается до 1.14 мг-экв/г при модификации 3-(акриламидопропил)триметиламмоний хлоридом. При этом d_{001} зависит от длины цепи в катионе модифицирующего амина (рис. 4.4).

Межплоскостное расстояние слоистых силикатов практически линейно растет с увеличением количества атомов углерода в первичном аминe $C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HCl$, интеркалированном в слоистый силикат (см. рис. 4.4), при этом корреляционное уравнение аппроксимируется следующим образом:



$d_{001} \text{ (нм)} = 0.998 + 0.052n$; степень корреляции $r = 0.980$ [45]. Другими словами, каждая CH_2 -группа увеличивает d на 0.1 нм.

Степень интеркаляции модификатора определяют на основании межплоскостного пространства в композите D_f с учетом расширения галереи (с 3.2 до 4 нм)

Рис. 4.4. Зависимость межслоевого расстояния от числа углеродных атомов (n) в цепи первичного амина, интеркалированного в слоистый силикат

и толщины листа магадиита ($L = 1$ нм) [41]:

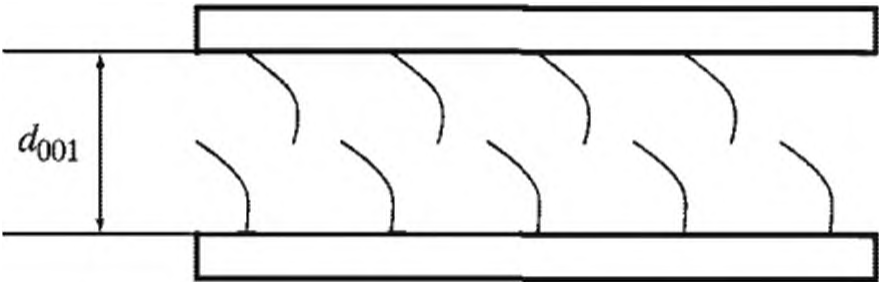
$$D_F = \frac{[(d_{001}(\text{органомагадиит}) - L) - (d_{001}(\text{магадиит}) - L)]}{[(d_{001}(\text{магадиит}) - L)]}. \tag{4.1}$$

Межплоскостное расстояние зависит также и от степени модифицирования силиката (его обменной катионной емкости) и ориентации модифицирующего аммоний-катиона (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Характеристика органосиликатов

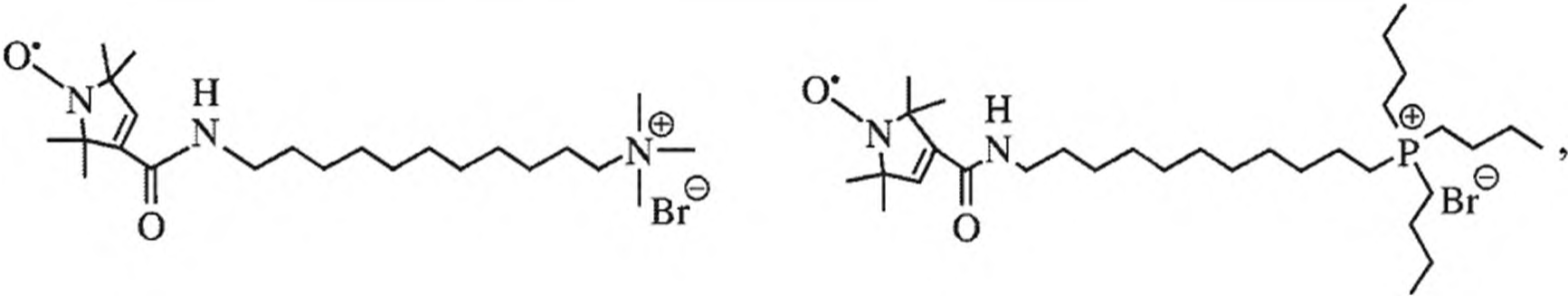
Обозначение органосиликата*	Межслоевое расстояние, d_{001} , нм	Обозначение органосиликата*	Межслоевое расстояние, d_{001} , нм	Обозначение органосиликата*	Межслоевое расстояние, d_{001} , нм
1.40C	3.47	1.25C	2.36	0.95C	1.89
* Величины обозначают катионную обменную емкость органосиликата в мг-экв/г.					

Рис. 4.5. Ориентация модифицирующего агента внутри силикатных слоев



Модифицирующий агент может располагаться вдоль слоев силиката, перпендикулярно им или другим способом (рис. 4.5). Обмен происходит в основном в слоях, содержащих сульфатированные катионы натрия. Поскольку между слоями образуются водородные связи, природа непосредственно внедряемых между ними малых полярных молекул лимитирована и представлена, например, такими как диметилформамид, диметилсульфоксид, глицерин. Как величина адсорбции, так и ее константа, а также ΔH растут с увеличением длины углеводородного радикала. Межплоскостное расстояние также зависит от ориентации катионов в слое, плотности упаковки. В свою очередь, эти параметры определяются зарядом поверхности: в слабозаряженных силикатах алкильные цепи лежат между слоями, в высокозаряженных – располагаются вертикально к поверхности; при таком замещении из-за блокировки адсорбционных центров органосиликаты приобретают гидрофобные свойства, а способность набухать в органических растворителях достигает максимального значения [46] для алкиламмониевых модификаторов с числом атомов углерода в цепи 12–18 (рис. 4.6).

Представляет интерес молекулярная подвижность модифицирующего сурфактанта. Рассмотрим это на примере трибутилгексадецилфосфоний бромида или ундецилтриметиламмоний бромида в слоях синтетического магадиита [41]. Трибутилгексадецилфосфоний бромид связывали со стабильным иминоксильным радикалом и получали спин-меченые сурфактанты типа



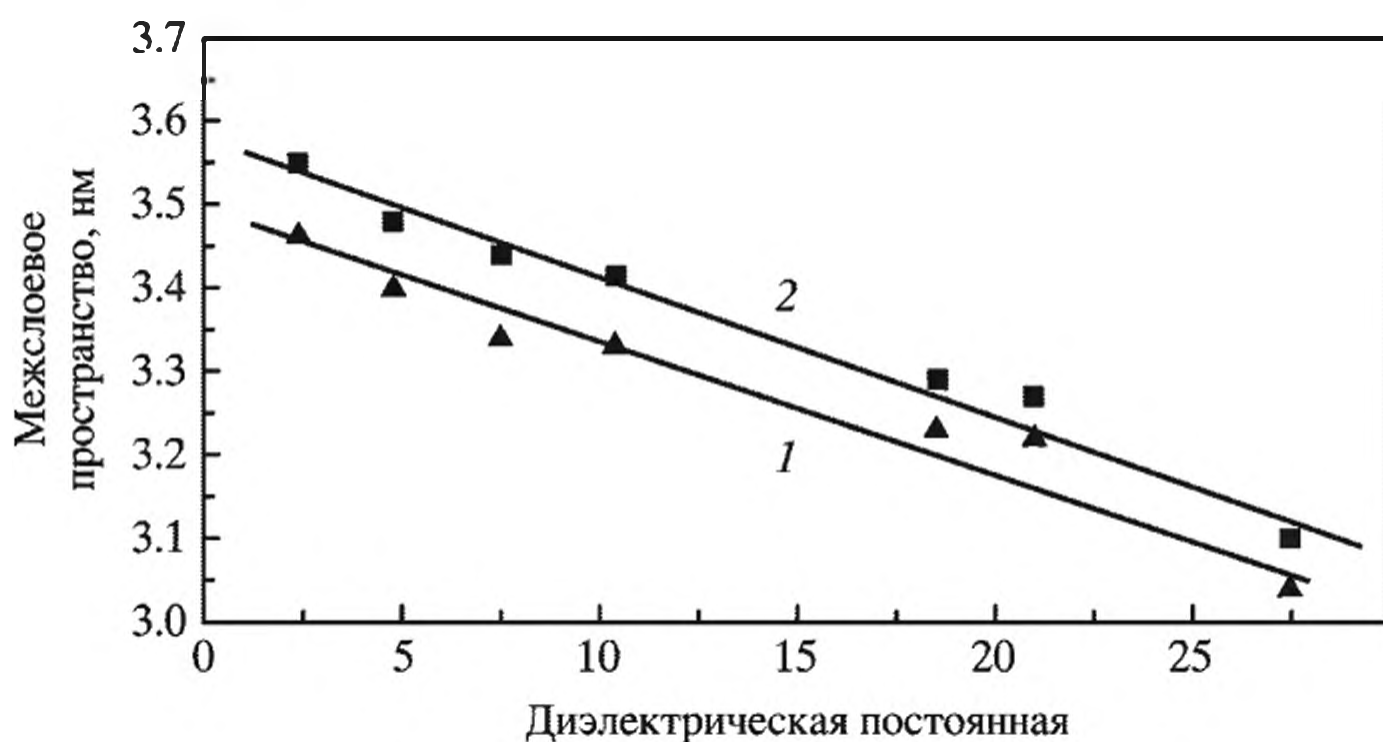


Рис. 4.6. Зависимость базального пространства от диэлектрической постоянной растворителя для силиката, модифицированного стеарилбензилдиметил аммонийхлоридом в разной пропорции

Содержание $C_{16}H_{33}(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2NCl$, %: 1 – 30, 2 – 35

что позволило использовать методы ЭПР, ЯМР ^{31}P и др. Установлено существование двух типов модификатора – как связанных с магадитом, так и изолированных; при повышении температуры наблюдался лишь один тип лиганда. Аминомодификатор увеличивает степень интеркаляции в большей степени, чем Р-содержащий из-за меньшего объема его функциональной группы. Поведение таких спиновых меток (энергия активации вращения составляет 6–60 кДж/моль) напоминает полимер-иммобилизованные. Слоистые силикаты, модифицированные четвертичными аминами с двумя длинными алифатическими цепями, обладают смешаннослойной структурой, представленной пакетами с различными межплоскостными расстояниями. В межслоевых пространствах формируются упорядоченные адсорбционные слои модификатора, значительно раздвигающие пластины слоистого силиката [47].

Как правило, механические свойства интеркалированных нанокомпозитов, такие как предел прочности при разрыве, относительное удлинение при разрыве, модуль и работа разрушения, при этом улучшаются. Предел прочности при разрыве увеличивается с увеличением длины цепи амина в зависимости от природы глины: Na-ММТ > бентонит > К-ММТ, что находится в соответствии с увеличением межплоскостного расстояния. Таким образом, амин определяет органophilность силиката, а это, в свою очередь, улучшает взаимодействие полимер–наполнитель и свойства композита [48]. Улучшение совместимости компонентов доказано различными методами, включая растворное и механическое смешение. Улучшение свойств в ряду наполнителей меняется следующим образом: органophilная глина > Na-гекторит > > К-бентонит > осажденный SiO_2 , и отражает интеркаляционную способность и органophilность наполнителей. Отметим, что в качестве органических обменивающихся катионов – интеркалирующих агентов – предложено использовать не только аммонийные, но и алкилфосфониевые соли [49], включая трибутилгексадецилфосфоний бромид. Фосфорсодержащие сурфактанты обладают более высокой термической стабильностью, чем их азотсодержащие аналоги, особенно в составе композитов на основе слоистых материалов

[50, 51]. В соответствии с интеркаляционной, а в конечном счете и с эксфолиационной активностью модификаторы могут быть расположены в следующий ряд: водорастворимые сульфаты < сульфаты < карбоксилаты. Модифицирование ММТ интеркалированием различных полигидроксикомплексов и других добавок позволяет существенно повысить его адсорбционно-структурные характеристики и термостабильность.

Синтетические глинистые минералы типа филлосиликатных глин, кремниевые кислоты, кислый филлосиликат натрия (магadiит), слоистые двойные гидроксиды (LDHs) [52] (рис. 4.7), двухслоистые (HLaNb_2O_7) и трехслоистые ($\text{HLa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) перовскиты, цирконий фосфаты (ZrPs), дихалькогениды получают различными, сравнительно несложными способами. Их основное преимущество – химическая чистота (отсутствие аморфных песчаных загрязнителей, мышьяка, железа, тяжелых металлов); они обладают белым прозрачным цветом, обеспечивающим блестящую окраску продукту и широким диапазоном аспектных отношений – от 20 до 6000 [53]. Наиболее распространенный способ их получения – гидротермальный с применением темплатов [54–59].

Соосаждением соответствующих прекурсоров получают $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.33} \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}_{0.68}\text{Cr}_{0.32}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.33} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$. Магadiит получают гидротермальным синтезом из трех компонент: оксида кремния, гидроксида натрия и воды в соотношении 3 : 1 : 200; его вычисленная формула $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, обменная емкость – 1.82 мг-экв/г (обмениваются два иона натрия на одну молекулу); общая адсорбция модификатора (длинноцепочечного амина) – 0.85 ммоль/г.

Слоистые наногибридные материалы синтезируют взаимодействием $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO или Zn/Al с карбоновыми кислотами или с их оксихлоридами; соотношение “гость”/“хозяин” в таких композитах составляет от 1.5 : 0.5 до 1.8 : 0.2. В зависимости от природы реагирующих компонентов морфология частиц изменяется от волоконной до пластинчатой, межслоевое пространство увеличивается от 1.61 до 2.01 нм. Гидроталцитоподобные материалы³ ($[\text{AlMg}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^+ [0.5\text{CO}_3, \text{OH}, \text{Cl}]^-$) LDH [9] состоят из слоев положительно заряженных катионов $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$, нейтрализованных анионами CO_3^{2-} в межслоевой области [4, 43, 60–63].

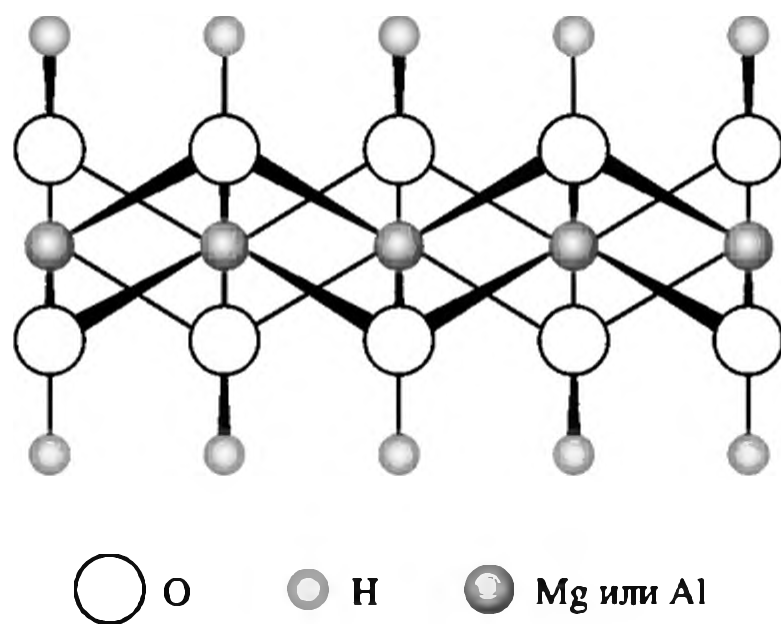


Рис. 4.7. Иллюстрация слоев в слоистых двойных гидроксиды (LDH) (межслоевая галерея 0.50–0.60 нм)

³ Синтетический гидроталцит формулы $\text{Ex}_{0.66}[\text{Li}_{0.66}\text{Mg}_{5.34}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4]$ ($\text{Ex} = \text{Li}, \text{R}$) получают гидротермальным синтезом, исходя из прекурсоров состава 0.32 R, 1.0 LiF, 5.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых R – органическая соль одновалентного металла, а Ex – обмениваемый катион. Процесс начинают с растворения 0.72 ммоль органической соли в воде и добавления 4.8 ммоль LiF при перемешивании. Отдельно растворяют в воде 24 ммоль $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и смешивают с 32 мл 2N NH_4OH до образования свежего $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В зависимости от условий синтеза могут быть получены нанослоевые или нанолепестковые материалы и даже материалы в виде нанотрубок.

Для модификации LDH могут быть использованы четыре подхода: анионный обмен в LDH, прямой синтез соосаждением, регидратация и кальцинация LDH и термические реакции. Стиролсульфонат RSO_3^- , алкилбензолсульфонаты, додецилбензолсульфонат – относительно термически стабильные модификаторы LDH; разрушение связи голова–хвост в сурфактанте происходит при температурах 100–200 °C. Однако применение таких модификаторов для получения нанокомпозитов не получило достаточно широкого развития. Заметим, что некоторые оксиды металлов, приготовленные по методу “мокрого” химического синтеза (гидротермального, сольвотермального [64, 65]), имеют анизотропную структуру, что должно приводить к вариации их свойств вдоль различных кристаллографических направлений. Это относится, например, к $\alpha\text{-MoO}_3$, являющемуся одномерным наностержнем [66], слоистым двойным гидроксидом (LDHs) $[\text{M}_{(1-x)}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{+}(\text{A}^{n-y/n})^m\text{H}_2\text{O}$ (например, $\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18-8}(\text{CO}_3)_{1-7}\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3n\text{H}_2\text{O}$).

Материалы со слоисто-столбчатой структурой, полученные на основе монтмориллонитовых глин, широко используются в различных областях, включая сорбционную технику и каталитические процессы. Особенно это относится к широко применяемым в катализе Ti(IV)-столбчатым монтмориллонитным материалам (см., например, [67–72]), которые включают центры кислотного как льюисовского (трехкоординированные катионы Al(III), заместившие Si(IV) в тетраэдральных слоях), так и бренстедовского (содержащие Si–OH–Al-группы) типов. На их кислотную способность существенное влияние оказывает остаточная вода; при заполнении органическими растворителями, мономерами или полимерами они разбухают. Степень набухания внутрикристаллических полостей (иногда ее называют характеристическим базисом набухания глины) зависит от природы катионов внутри слоев, а также от плотности отрицательного заряда на них. Кроме того, неорганические оксиды имеют поверхностные гидроксильные группы, создающие сильно полярную поверхность, активную в связывании ионов различных металлов. И все же основные свойства таких материалов определяются характеристиками внутренних открытых пористых систем и особенно – размерами пор. В соединениях внедрения молекулы-“гости” располагаются в кристаллографических пустотах вещества-“хозяина”. К таким соединениям преимущественно относятся слоистые соединения со структурой “сэндвича” и одномерные каналные вещества. Ионы металлов, включенные в такие структуры, способны легко восстанавливаться под действием всевозможных химических восстановителей, а также термическим, реже фотохимическим путем и формировать наночастицы [73].

По архитектуре и свойствам пор слоистые материалы разделяются на два типа. Первый тип характеризуется жесткими порами с постоянным объемом, параллельной изоляцией каналов решетки и сообщающимися каналами сетки. Локализация, концентрирование и пространственное распределение “гостей” определяются топологией, химической природой, реакционной способностью внутренней поверхности “хозяина”, матрица которого может дополнительно подвергаться функционализации. Кроме того, типы “гостей” лимитируются минимальными сшитыми каналами, что приводит к селективному интеркационному поведению их в матрицах (по образу “молекулярных сит”). Второй тип представлен низкоразмерной решеткой “хозяина”, т.е. слоистой или цепной

структурой. Это обеспечивает “гибкие” поры, размерность которых может адаптироваться к размерностям “гостя”. Матричная решетка “хозяина”, не всегда оказывает влияние на интеркаляцию–деинтеркаляцию (для решеток изоляторов – цеолитов, слоистых алюмосиликатов, металлофосфатов и др.). Для слоистых материалов второго типа интеркаляционное поведение характеризуется в основном кислотно-основными и обменными свойствами.

Особо следует отметить решетки “хозяина” с электронной проводимостью (полупроводники на основе слоистых оксидов металлов, их халькогенидов и др.), претерпевающим в процессах интеркаляции редокс-реакции с переносом электрона или иона и последующим существенным изменением физических свойств матрицы. Так, известна большая интеркаляционная емкость ксерогеля на основе оксида V^{5+} : это поливанадиевая кислота $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$, отрицательный заряд ванадий-кислородных слоев которой распределен вдоль волокон V_2O_5 [74]. Волокна представляют собой плоские ленты длиной до 100 и шириной до 10 нм (рис. 4.8) и включают молекулы воды, химически связанные с атомами ванадия посредством различных типов связей. Интеркаляция может осуществляться за счет дипольной адсорбции, ионообменных или окислительно-восстановительных процессов. Родственными интеркаляционным гелям являются ванадилфосфаты. При внедрении в слоистую структуру $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $VOPO_4 \cdot H_2O \cdot EtOH$ катионов сравнительно больших размеров межслоевое пространство может расширяться от 0.75 нм до 1.03 нм.

Интеркаляционными свойствами обладают и другие фосфаты: α - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$, слоистые алюмофосфаты – например, минералы берлинит (berlinite) $AlPO_4$ и вантасселит (vantasselite) $Al_4(PO_4)_3(OH)_3 \cdot 9H_2O$, получаемые гидротермальным синтезом из H_3PO_4 и $Al(OH)_3$ со структурно-направляющим агентом (темплатом), M^{4+} -фосфаты или фосфонаты ($M^{4+} = Ti, Zr, Sn$) – например, α -форма $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$, γ -форма $ZrPO_4O_2P(OH)_2 \cdot 2H_2O$, λ -форма $ZrPO_4XY$ (X, Y – анионный или нейтраль-

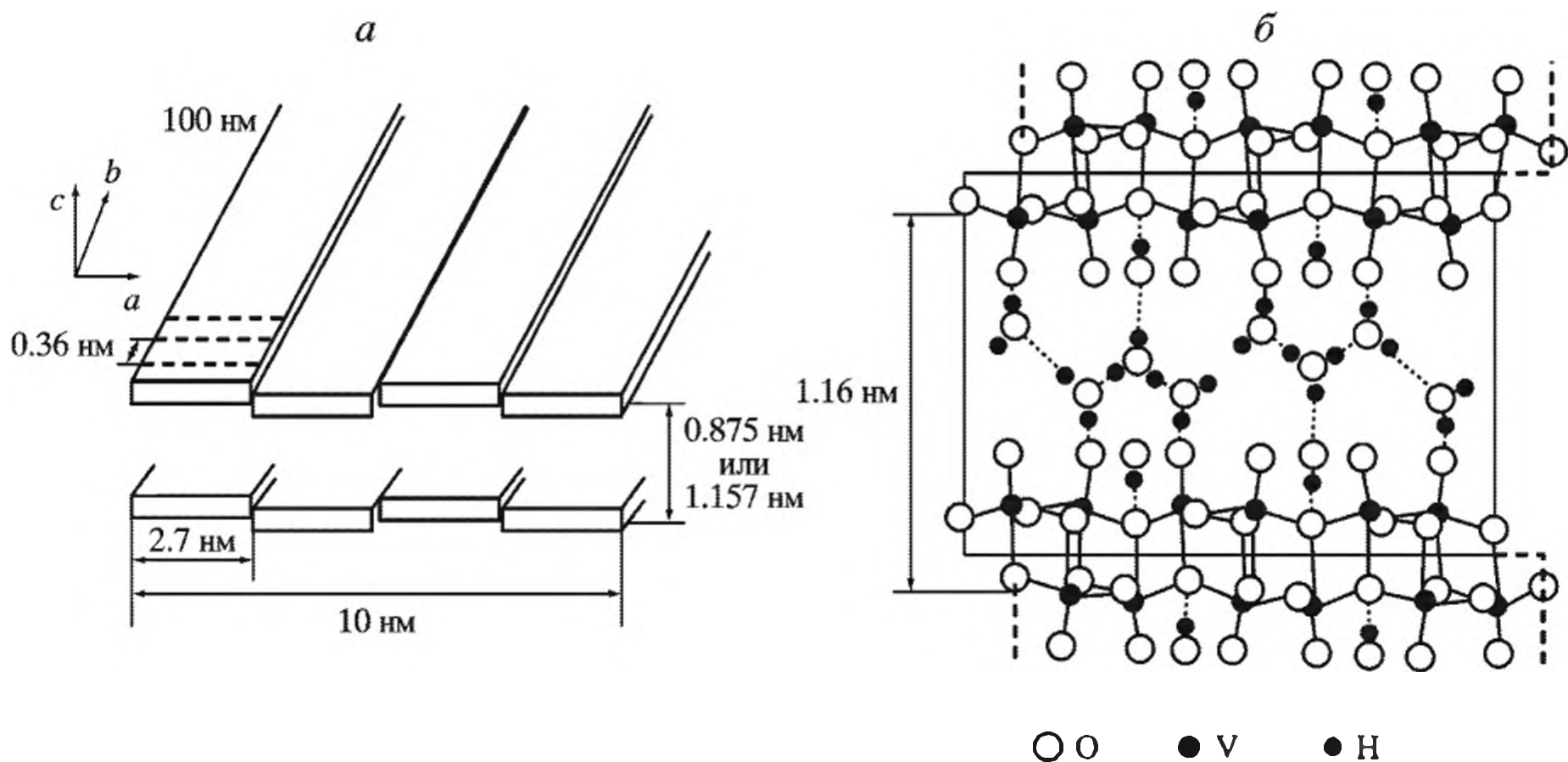


Рис. 4.8. Схема слоистого строения (а) и модель структуры (б) ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$

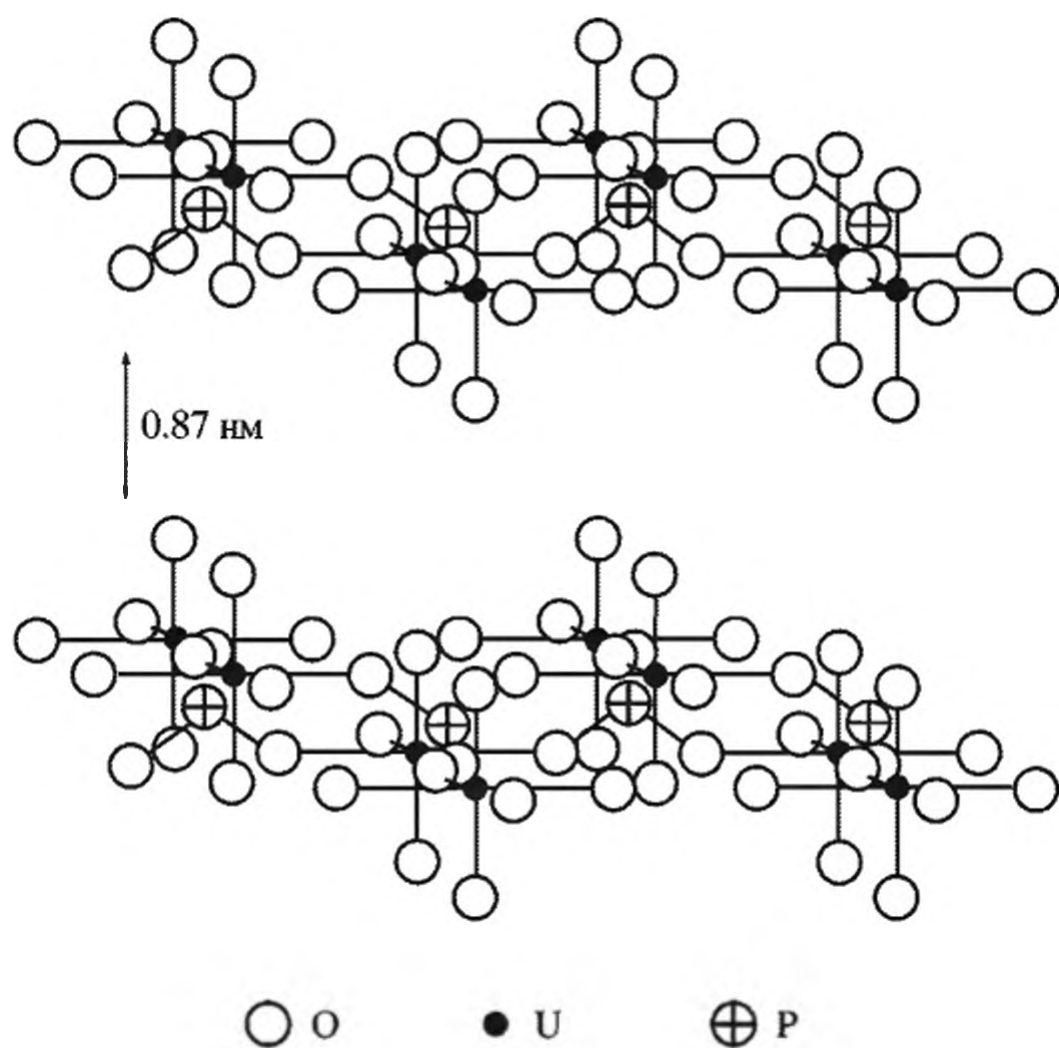


Рис. 4.9. Структура $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

ный лиганд), фосфомолибденовая кислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и др. Например, слои уранил-гидрофосфата (ярко-желтый слоистый минерал с межслоевым расстоянием 0.87 нм) включают гантелсообразные UO_2^{2+} -ионы с дополнительной координацией урана с четырьмя экваториальными атомами кислорода PO_4^{3-} -тетраэдров, образующих двухмерные листы [28] (рис. 4.9).

Важное место в интеркаляционных процессах занимают церий(IV)гидрофосфаты, принадлежащие к классу кислых солей тетравалентных металлов, в которых неорганическая сетка построена из сочлененных M^{4+}O_6 октаэдров

($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ и др.) и XO_4 тетраэдров ($\text{X} = \text{P}$ или As), выстроенных в форме двух- и трехмерных структур [75]. Интересными интеркалирующими свойствами обладают слоистые кремниевые кислоты, такие как каненит (kanenite), макатит (makatite), октосиликат (octosilicate), магадит, кенияит и др.

Из материалов, получаемых золь-гель синтезом, выделим TiO_2 (анатаз)-столбчатые глины [76]. Они состоят из TiO_2 и сырых глин: синтетических сапонитов (saponite), природных очищенных монтмориллонитов (MMT-TiO_2), слюды (Mica-TiO_2). Наночастицы TiO_2 , интеркалированные в силикатные глины, расширяют их межслоевое пространство, при этом кристаллическое состояние и размеры анатаза практически одинаковы для различных типов глин [77]. Интеркаляция TiO_2 в ММТ или в гекторит может осуществляться двумя путями [78]: преадсорбцией прекурсоров – титаналкоксидов на пластинках минерала – с последующим гидролизом и кальцинацией или же гетерокоагуляцией и кальцинированием диоксида титана и минерала [79, 80]. Особенно наглядный пример – интеркаляция SiO_2 , зависящая от природы алкоксисилана и исходной глины, модифицированной длинноцепочечными аминами; наиболее эффективен ТМОС с варьируемым (от 1:0.5 до 1:5 мас. %) соотношением глина/силан. Различная способность силанов проникать в межслоевое пространство связана с облегчением диффузии, стерическими затруднениями, меньшими для ТМОС по сравнению с $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, и др. Общая схема такого совмещенного золь-гель интеркаляционного процесса может быть сведена к показанному на рис. 4.10 [49, 81]. На этот процесс может влиять и различная плотность электрических зарядов в силикате, определяемая числом алкиламмониевых катионов на единицу площади межслоевого пространства. После прокаливании при 500°C образуется SiO_2 -неорганический нанокомпозит. Для алкоксидов разных металлов

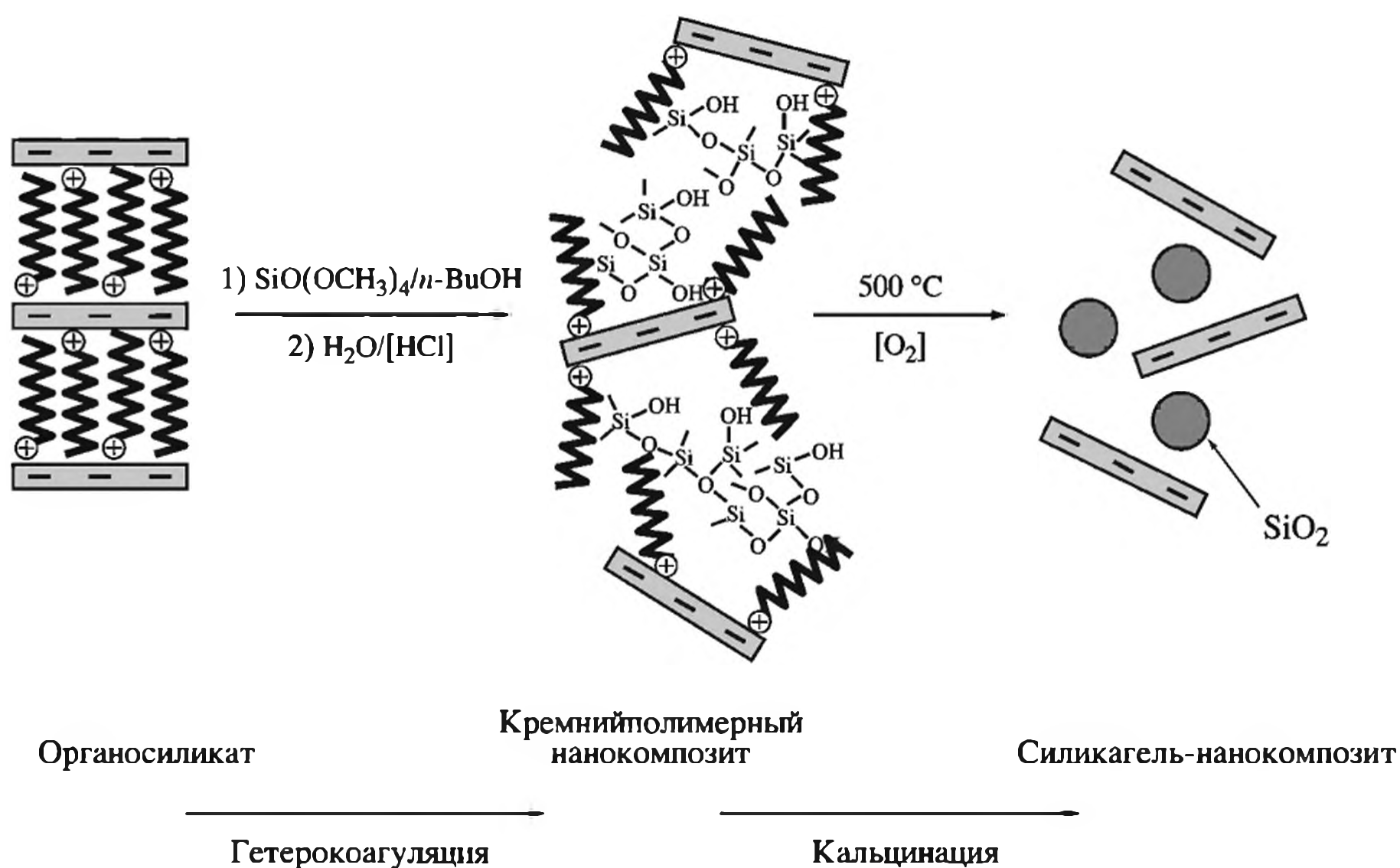


Рис. 4.10. Совмещенный золь-гель интеркаляционный синтез с использованием модифицированного силиката

(Ti, Al, Zr, Sn) таким путем могут быть получены слоистые титанаты, цирконаты и др.

Интересное направление – получение ванадийоксидных нанотрубок – нанотубулярных форм интеркаляционных соединений. Речь идет о золь-гель синтезе с участием $\text{VO}(\text{OPr}')_3$ в присутствии первичных или α, ω -диаминов с последующей гидротермальной реакцией в автоклаве при 180 °C в течение 2–7 дней. После отмывания и высушивания ванадийоксид смешанной валентности имел форму нанопроволоки состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ диаметром от 15 до 150 нм (внутренний диаметр 5–50 нм); длина такой проволоки достигала 15 мкм [82]. Трубки состояли из 2–30 слоев кристаллического оксида ванадия и молекул амина, интеркалированных между ними. Расстояние между слоями (1.7–3.8 нм) пропорционально длине амина, который действовал как структурно направляющий темплат. В отличие от мезопористых оксидов металлов с ламинарной структурой, такие нанокомпозиты характеризуются тубулярной морфологией и хорошо структурированными стенками. “Завитки” ванадий-кислородных слоев очень гибкие, могут быть вытянуты в линию и способны вступать в многочисленные обменные реакции. Структурная гибкость обеспечивает возможность дальнейшего формирования нанотрубчатой структуры и модификации механических, электрических и химических свойств материала. Ванадийоксиды, как будет показано ниже, прекрасные “хозяины” для получения композитов на основе сопряженных полимеров. Для целей интеркаляции реже используются слоистые минералы – оксиды и гидроксиды типа брусита (brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гиббсита (gibbsite) $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, V_6O_{13} , HTiNbO_3 , “калийтитановые усы” ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), $\text{W}_{0.2}\text{V}_{2.8}\text{O}_7$, Cr_3O_8 , $\text{MoO}_3(\text{OH})_2$, $\text{CaPO}_4\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHAs} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

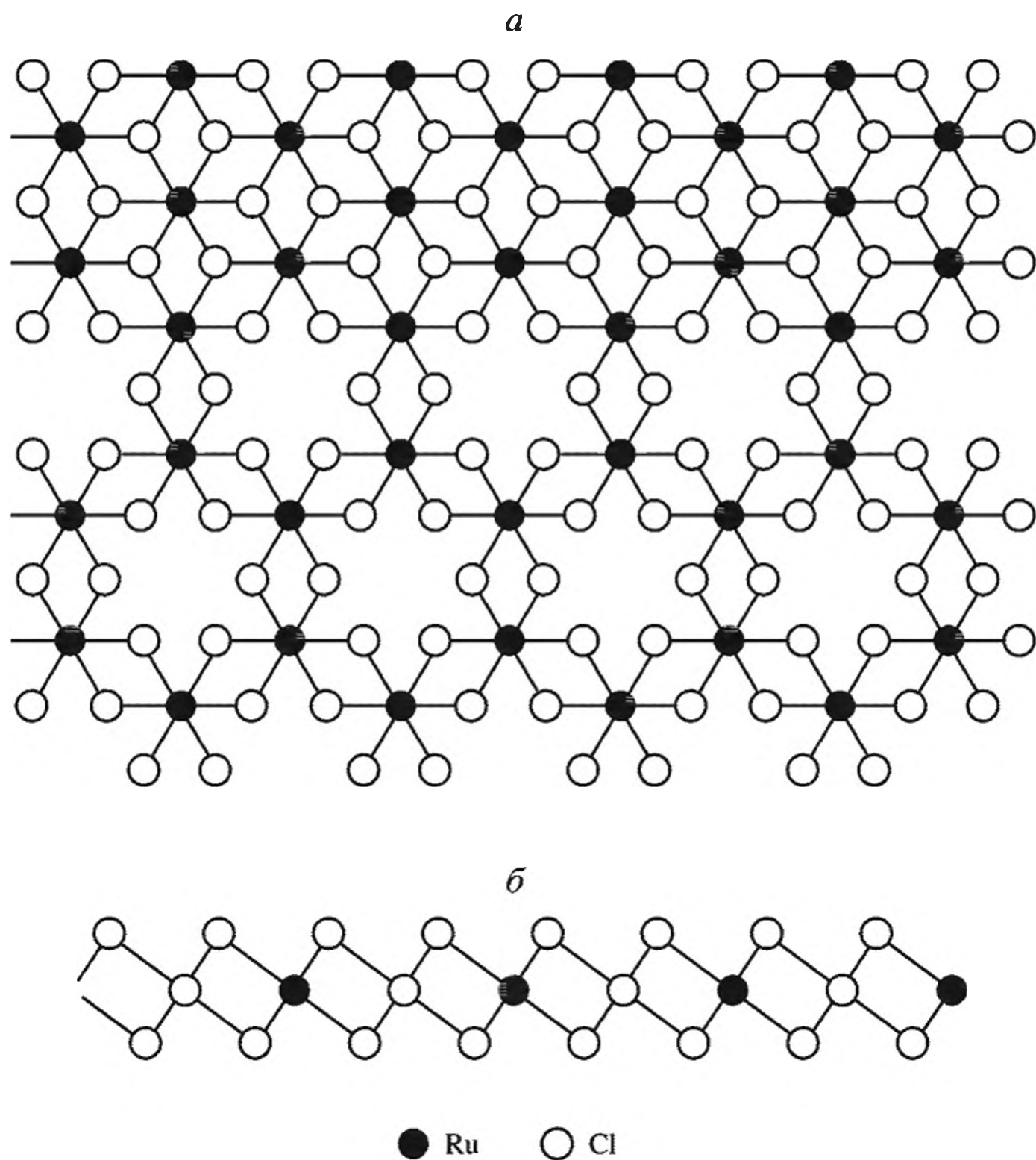


Рис. 4.11. Слоистая структура α - RuCl_3

a. Октаэдрическая координация атома Ru.

б. Вид вдоль оси c

$\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$, моноклинные структуры (типа $m\text{-WO}_3$) и др. [64–66]. С последними достижениями в этой области можно ознакомиться в недавних обзорах, посвященных эксфолиации слоистых оксидов [83, 84].

По ходу обсуждения методов получения наноккомпозитов будут анализироваться и некоторые другие неорганические слоистые материалы, такие как отмечавшаяся выше фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и слоистые соединения графита, графена, хлориды (FeCl_3 , FeOCl), некоторые халькогениды (TiS_2 , MoS_2 , MoS_3 , $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$, $(\text{PbS})_{1.8}(\text{TiS}_2)_2$). Например, слоистая структура MoS_2 включает уложенные в достаточно тонкие по толщине пакеты протяженностью менее 5 нм (несколько слоев) с расстоянием между слоями (периодичностью) 3.4 нм. Наличие в монослоевых дисперсиях MoS_2 , разделенных молекулами растворителя (представляющих собой ионную систему $(\text{MoS}_2)^{-}$ – щелочной металл – гидроксид-анион [85]), отрицательных зарядов дает возможность их модифицирования различными катионами, в том числе и с образованием слоистых соединений с катионами четвертичного алкиламмония и др. [86].

В то же время слоистые галогениды и тиофосфаты переходных металлов, в отличие от рассмотренных выше слоистых металлоксидов (и ниже анали-

зирующихся халькогенидов металлов), практически не используются для целей интеркаляции. Возможно, причина в нестабильности многих из них; они способны испытывать различные химические превращения – гидролиз, растворение, разложение. Исключение составляет $\alpha\text{-RuCl}_3$, обладающий ламеллярной структурой (рис. 4.11).

4.2. Общая характеристика интеркалированных систем

Как уже отмечалось, слоистые материалы, представляющие интерес для использования в технологии полимерных нанокомпозитов, должны образовывать чешуйки толщиной около 0.7–2.5 нм и обладать определенным размером межслоевого пространства [87–89]. Нанокомпозитами принято называть продукты сочетания хотя бы двух разнородных материалов с выраженной границей раздела между ними, при этом по крайней мере один из них должен иметь нанометровые (1–100 нм) размеры не менее чем в одном направлении. Это же относится и к расстояниям между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими ингредиентами [73]. Именно к последнему типу относят материалы, в которых мономерные либо полимерные молекулы внедрены в качестве “гостей” в структуры “хозяина”, обладающего интеркаляционными свойствами. Под действием образующегося полимера частицы такого “хозяина” диспергируются на единичные слои, приводя к образованию эксфолиированного нанокомпозита (рис. 4.12). Техника “шелушения” развита достаточно хорошо. При получении нанокомпозитов шелушащиеся ламели ММТ могут действовать на полимерные цепи как наноразмерные “хозяева” и влиять на структуру и ориентацию интеркалированных макромолекул.

Движущей силой интеркаляционного процесса служит уменьшение свободной энергии в системе: изменение энтальпии происходит за счет межмолекулярных, а энтропии – за счет конфигурационных взаимодействий. Энтальпия является доминантным фактором, определяющим интеркаляционный процесс, хотя бы потому, что взаимодействие жидкость–пластина характеризует поведение молекул жидкости по отношению к поверхности твердого тела и является критическим в этом процессе.

Анализ термодинамических параметров [90, 91] показывает, что наноструктуры формируются, если свободная энергия изменения внутрислоевого объема (ΔF_v) отрицательна. Уравнение для ΔF_v :

$$\Delta F_v = \Delta E_v - T \Delta S_v, \quad (4.2)$$

где ΔE_v , ΔS_v – соответственно энтальпия и энтропия изменения объема при интеркаляции; T – температура.

Поскольку небольшое увеличение галерейного пространства не сильно влияет на общее изменение энтропии, движущей силой процесса является изменение общей энтальпии, которое выражается как

$$\Delta E_v = \varphi_1 \varphi_2 \frac{1}{Q} \left(\frac{2}{h_0} (\varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sa}) + \frac{2}{r} \varepsilon_{ap} \right), \quad (4.3)$$

где φ_1 и φ_2 – объем фракции интеркалированного полимера и прикрепленных цепей сурфактанта соответственно; Q – число звеньев; h_0 – начальный размер

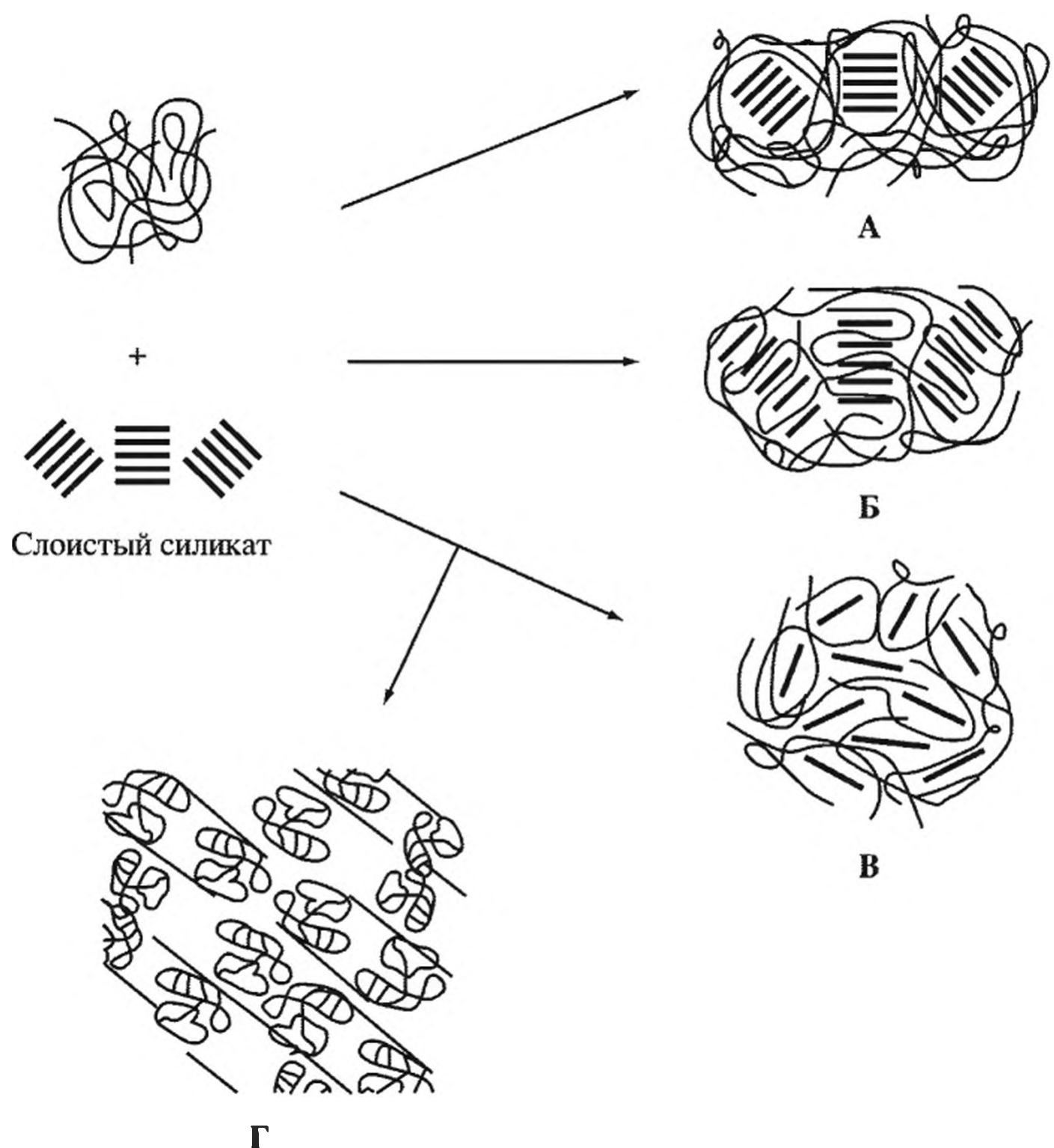


Рис. 4.12. Морфологическая структура и субструктура эксфолированных (традиционно наполненных (А), интеркалированных (Б) и эксфолированных дезупорядоченных (В) и упорядоченных (Г)) нанокомпозитов на основе слоистых силикатов

галереи органосиликата; r – радиус интеркаляционной поверхности цепей прикрепленного сурфактанта; ϵ_{sp} , ϵ_{sa} и ϵ_{ap} – интеркаляционная энергия взаимодействия между слоистым силикатом и полимером, слоистым силикатом и интеркалирующим (модифицирующим) агентом и интеркалирующим агентом и полимером соответственно.

Состояние эксфолиации может возникать лишь при положительном значении параметра взаимодействия Флори–Хаггинса между полимерами и тонкими дисками, моделирующими силикатные слои. Смесь полимеров и глины может расслаиваться, тогда как интеркалированное состояние ожидается, если параметр взаимодействия является отрицательным. Так как полимер диффундирует через энергетически более предпочтительную галерею, это увеличивает его контакт с двумя ограничивающими силикатными слоями. Диффундированная полимерная молекула склеивает две соседние поверхности, приводя их в кинетически захваченное состояние. Следовательно, несмотря на то, что для диффузии полимера в галерею силикатных слоев необходима энергия взаимодействия, ее увеличение приводило бы к преимущественному состоянию интеркалирования, хотя более предпочтительным

является эксфолиированное состояние [92–94]. Адгезионное поведение полярных полимеров и гидрофильных силикатных слоев иногда называют клеящим эффектом [95].

Подобные свойства – эффективный путь получения самых разнообразных типов нанокompозитов, например на основе ПС, ПЭ, ПП [96], ПА [97, 98], ПЭТФ [99–101] и целого ряда других [102, 103]. Как уже отмечалось, эксфолиация сопровождается образованием монослоев нанометровой толщины с высокой анизотропией формы, равномерно диспергированных в полимерной матрице [9, 12, 87, 90, 104–111].

Таким образом, в процессе эксфолиации возможно образование трех основных типов гибриднофазных композитов. Например, при дисперсии частиц ОММТ в полимерных матрицах это: микрокомпозит с разделенными фазами (материал традиционного типа), интеркалированный (включая флокулированный) и эксфолиированный нанокompозиты. Микрокомпозиты традиционного типа с разделенными фазами включают тактоиды глины со слоями, агрегированными в неинтеркалированном виде. Силикат тонко диспергирован как отдельная фаза; часто такие композиты называют деламинированными (деламинированной суспензией). В зависимости от природы реагирующих компонентов и условий реакции может образовываться и композит смешанного типа, содержащий приведенные структуры в различных пропорциях.

Интеркаляционное состояние является менее напряженным, его морфология характеризуется сохранением порядка в слоях силиката, включающих одну или несколько полимерных цепей, интеркалированных в галерейное пространство с определенной структурой, которые подвержены увеличенному базальному пространству слоистого силиката.

Эксфолиация (exfoliation) силиката в нанокompозите – результат гомогенного диспергирования нанопластин деламинированного силиката в непрерывной фазе. Таким образом, эксфолиированные или деламинированные нанокompозиты представляют собой материал, в котором пачечные слои силиката полностью разрушены, а одиночные слои гомогенно диспергированы в полимерной матрице. При этом коллапсированная структура продолговатых силикатных пластин может быть полностью разобщенной или сохранять определенный порядок (см. рис. 4.12, Г). Другими словами, эксфолиированные нанокompозиты могут быть образованы в результате упорядоченной (по топографии силикатных нанопластин) и разупорядоченной эксфолиации [112]. Соотношение между ними зависит от таких факторов, как смкость слоев к разбуханию в условиях процесса, максимальное разделение, зависящее от объемной фракции разделяющихся слоев. Кроме того, промежуточные морфологии возникают из-за вращения частично эксфолиированных ассоциатов, диспергированных в слоях и малой толщины их пучков [113]. Степень раздвижки (расстояние между разнесенными слоями) составляет, как правило, 10 нм и более и зависит от природы неорганического компонента, его аспектного отношения, содержания полимера в композите [1, 112, 114, 115].

Эксфолиированный нанокompозит содержит силикат, выполняющий роль нанотяжей, в низкой концентрации, что не приводит к существенному увеличению плотности и ухудшению перерабатываемости материала, представляющего собой монолитную структуру. Свойства такого нанокompозита определяются наноограниченным полимером. Одним из аспектов делами-

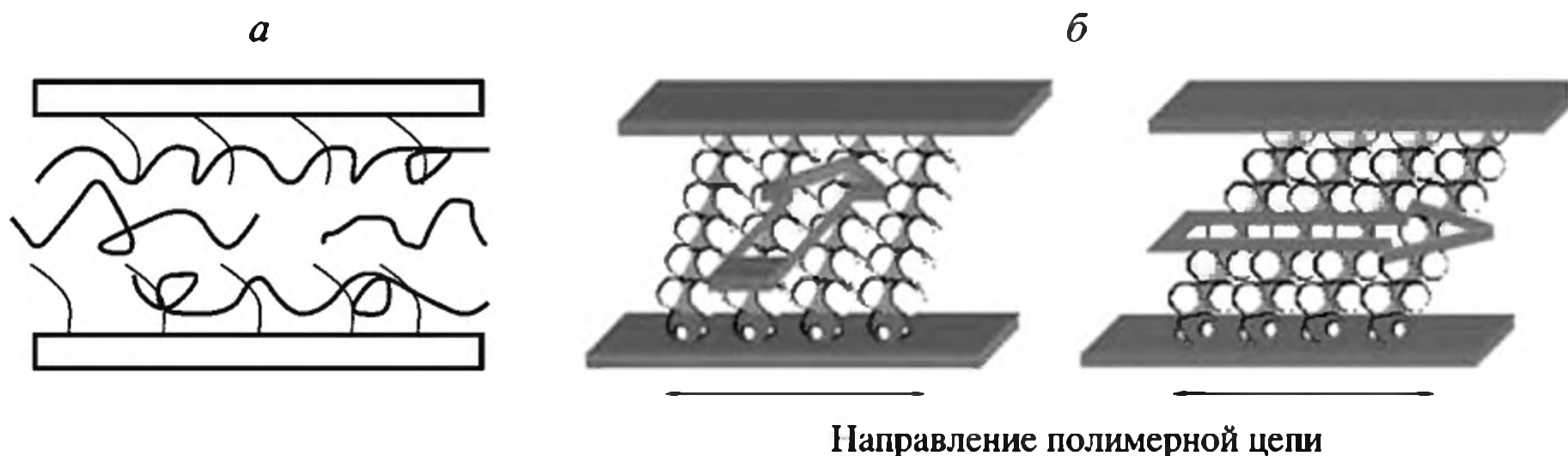


Рис. 4.13. Модель ориентационной структуры длинноцепочечного алкиламина (*а*) и полимерных цепей (*б*) в межслоевом пространстве ММТ

нации является возможность внедрения полимеров по механизму “гость”–“хозяин” с умеренными временами реакции и последующим осаждением интеркалированных систем при удалении растворителя. С учетом направления модифицирующих агентов между слоями силиката локализованные макромолекулы между такими слоями могут быть представлены в виде, показанном на рис. 4.13.

Кроме того, морфология нанокомпозитов зависит и от полярности силиката, способа его модифицирования, полярности интеркалируемого полимера, степени взаимодействия между компонентами, наличия ОН-групп в силикате. Влияние этих факторов схематично представлено на рис. 4.14 [116]. В немодифицированном силикате неполярный полимер локализуется в основном на боковых поверхностях силиката, в модифицированном – происходит образование интеркалированных структур. Полярные полимеры формируют в основном эксфолированную морфологию. Интересные результаты получены при использовании в качестве органо модификаторов ММТ акрилата или метакрилата гуанидина, вводимых в концентрациях 3–7% в расплав ПЭНД [117]. Органо модификатор вносит существенный вклад в изменение релаксационных и структурных свойств нанокомпозита. При этом имеется пороговая концентрация, при которой ОММТ распределяется в полимере на нанометровом уровне, формируя нанокомпозит эксфолированной структуры. Ее превышение приводит к образованию сложной структуры, включающей как эксфолиированные, так и интеркалированные слои и агломераты ОММТ. Это иллюстрируется дифрактограммами исходного ММТ (рис. 4.15, дифрактограмма 1, пик $2\Theta = 7.5^\circ$), ОММТ (дифрактограмма 2, пик $2\Theta = 4.5^\circ$), эксфолиированного продукта ПЭНД (отсутствие пика ОММТ, при повышении ММТ-акрилат гуанидина до 7% – появление небольшого пика с $2\Theta = 2.5^\circ$ интеркаллированного и эксфолиированного продуктов). Ниже на примере барьерных свойств таких материалов будет показано существенное отличие их характеристик.

Следует отметить еще один момент. Это касается получения концентратов композитов (метод дозированного введения компонентов, masterbatch). Как правило, их получают на стадии полимеризации или из расплава полимера, используя высокие (выше 21 мас. %) концентрации силиката с последующим экструдированием (в том числе и введением на этой стадии дополнительных ингредиентов) для получения необходимого гомогенного

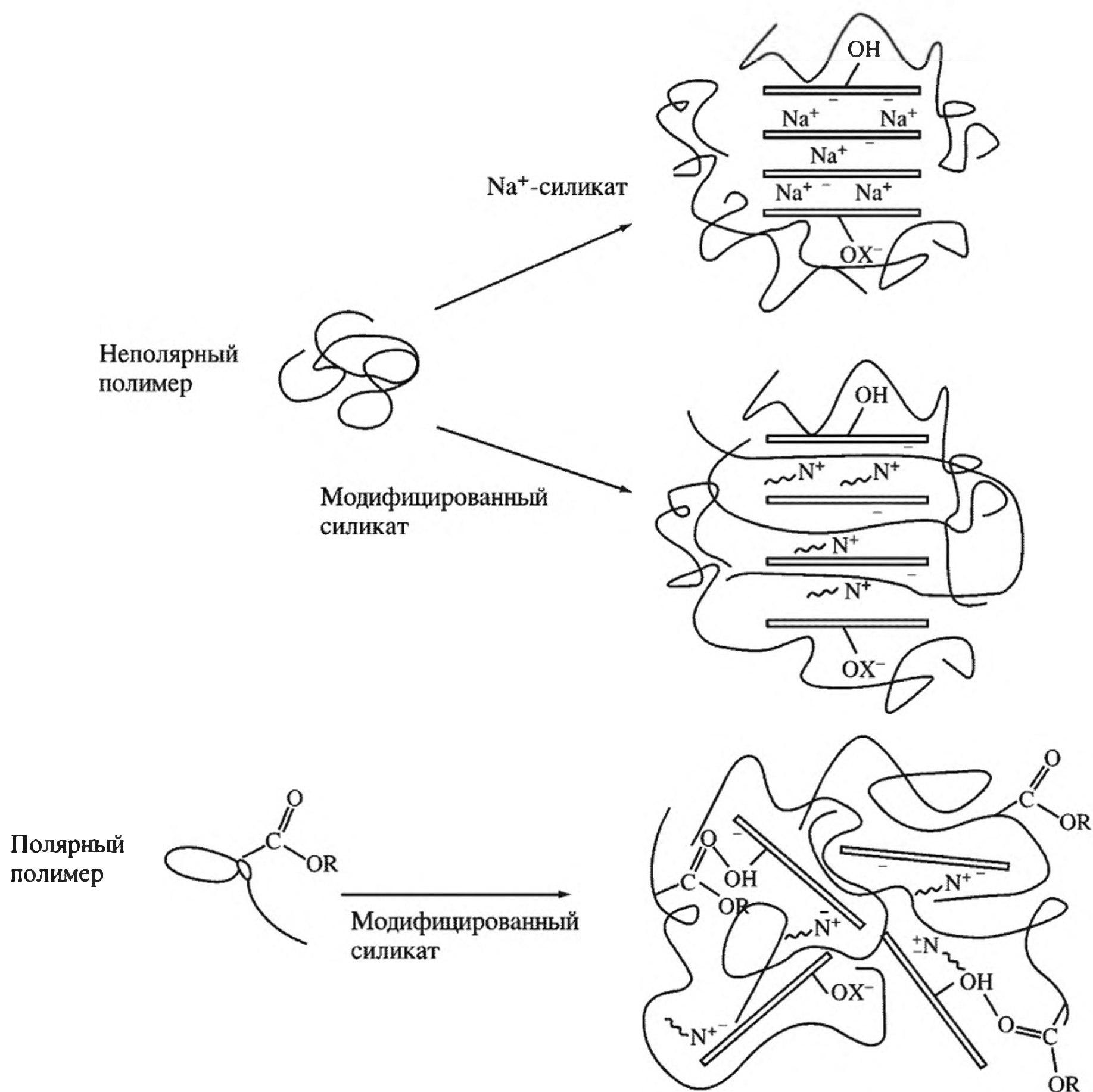


Рис. 4.14. Влияние органофильных и полярных взаимодействий на морфологию наноком-
позитов

наноконцентрата, который затем используется для приготовления компози-
тов нужного состава.

Некоторые типы слоистых силикатов малоактивны в интеркалировании полимеров в силу низкой реакционной способности. Это относится, напри-
мер, к семейству кристаллических щелочноземельных полисиликатов, кисло-
родные ионы которых нейтрализованы катионами натрия (канемит, макатит,
ортосиликат, магадит, кенияит и голландит), хотя для этих целей иногда ис-
пользуются нанокристаллы MnO_2 (типа $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) со структурой голландита
или слюды.

Как сама область физико-химии интеркалированных систем, так и от-
дельные ее стороны сравнительно часто и достаточно подробно обобщались:
например, композиты на основе интеркалированных полиолефинов рассмот-
рены в работе [118], функционализированные термопластичные материалы –

Интенсивность, усл. ед.

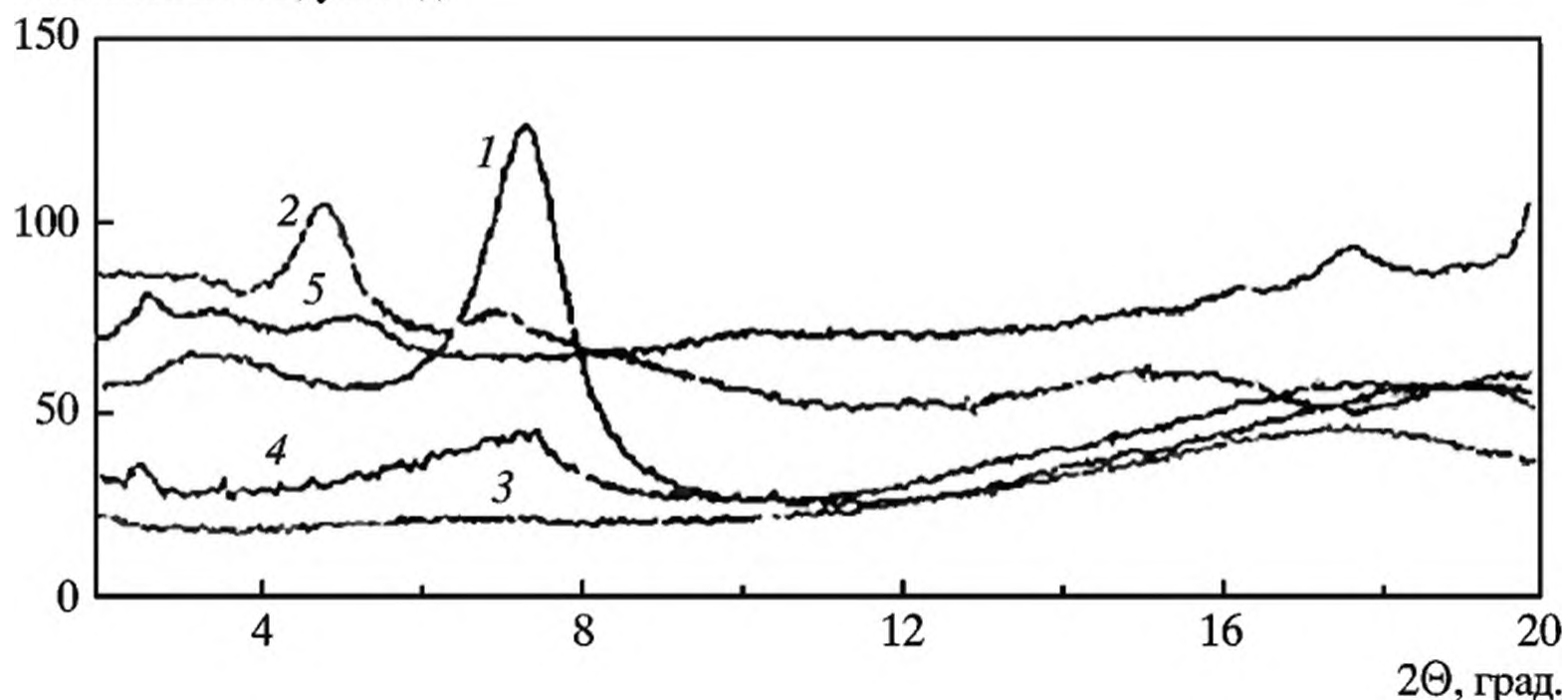


Рис. 4.15. Дифрактограммы для ММТ (1), модифицированного акрилатом гуанидина (2), исходного ПЭНД (3) и композитов ПЭНД–ММТ-акрилат гуанидина с содержанием ММТ-акрилат гуанидина в композите 3 (4) и 7% (5)

в содержательном обзоре [119], где обобщены основные сведения по интеркаляции ПЭ, включая ЛПЭНП, синдиотактический ПП, полибутадиен (ПБД), сополимеры поли(этилен-со-пропилен), поли(этилен-со-винилацетат) (рассмотрены их приготовление, морфология, термические, механические, реологические, барьерные и пламязамедляющие свойства); интеркалированные ПВХ, ПА, органо-неорганические материалы для энергосберегающих технологий – в [15, 33, 34, 108, 120], и др.

Типичные методы получения интеркалированных композитов, которые анализируются в настоящей монографии, могут быть сведены к следующим:

- полимеризация *in situ* (растворное смешение);
- смешение в суспензии;
- латексное компаундирование;
- прямая интеркаляция в расплаве полимера (реакторное смешение).

4.3. Специфика полимеризации мономеров во внутрислоевом пространстве

Пожалуй, один из наиболее интересных типов внутрикристаллических химических реакций – включение молекул мономера и иницирующих частиц в поры “хозяина” с последующим контролируемым внутренним превращением в полимерные, олигомерные или гибридоэндвичевые продукты (постинтеркаляционные превращения). Часто такой метод называют “ship-in-the-bottle”, полимеризационным подходом или *in situ* полимеризацией преинтеркалированных (pre-intercalated) мономеров. Слоистый силикат в таком процессе выполняет роль нанореактора. Это довольно изученная область, можно сослаться на сравнительно многочисленные исследования образования таким путем нанокомпозитов [11, 121]. Особое место уделяется мономерам и звеньям полимеров, синтезируемых через топотактический *in situ* процесс [122, 123], характеризующийся низкой энергией активации диффузии, контролируемой структурной организацией соединений внедре-

ния. Получаемые нанокомпозиты, как правило, метастабильны и не могут быть синтезированы другими путями, например термическим синтезом или смешением компонентов (из-за отслаивания полимера от неорганического компонента).

С термодинамической точки зрения, *in situ* интеркаляционная полимеризация обладает преимуществом в образовании более тонкой дисперсии. Формирование гибридных систем происходит, если свободная энергия цепи ΔG , связанная с разделением силикатных слоев и внедрением полимерной цепи из блока, является отрицательной. Соотношение энтропийных и энтальпийных факторов определяет интеркаляцию молекулы мономера или ее выход: чем больше уменьшение внутренней энергии, тем выше тенденция к образованию интеркалированных/эксфолиированных гибридов. При *in situ* интеркаляционной полимеризации выделяется большое количество тепла, которое эффективно компенсируется потерей энтропии гибрида и промотирует проникание полимера в силикатные слои.

Интеркаляция моделировалась методом молекулярной динамики (MD) [124]. Расчеты подтверждают неравновесный процесс интеркаляции в слои с невысоким аспектным соотношением при низких концентрациях компонента, более сильно связанного со слоями. При увеличении концентрации отмечаются начальные стадии формирования эксфолиированных структур [125]. Моделировалась также интеркаляция растворителя и полимера в галерею силиката методами Монте-Карло [126].

Матричный полимер в межслоевом пространстве алюмосиликата синтезируется практически по любому из известных механизмов; инициирование полимеризации в межслойном пространстве может осуществляться обычными методами. Поскольку полимеризация протекает в присутствии инициатора и различных добавок, возникает необходимость исследовать интеркаляционные процессы мономера, инициатора и модифицирующих поверхность силиката добавок.

4.3.1. Эмульсионная полимеризация в межслоевом пространстве

Наиболее простой метод интеркаляции полимеров в неорганические структуры – одностадийные методы эмульсионной или суспензионной полимеризации традиционных мономеров (чаще всего стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, винилацетата и т.д.) в присутствии различных органических минералов.

Хотя детальный механизм процесса окончательно не изучен, не говоря уже о топохимии элементарных стадий, физическая картина интеркаляции эмульсионной полимеризацией может быть сведена к следующему. Характеристический базис набухания глины в водных системах, содержащих мицеллы мономера размерами 2–10 нм, позволяет последним глубоко проникать в набухшие слои ОММТ. В то же время при полимеризации в растворе образуются очень большие (10^2 – 10^4 нм) капли мономера, которые в основном просто адсорбируются или связываются с наружной поверхностью частиц силиката. Типичная эмульсионная полимеризация латексных частиц осуществляется в упорядоченных 2D коллоидных ансамблях. По такому принципу

получают ПММА/ММТ, ПВХ/ММТ, ПС/ММТ и т.д., а также их сополимеры [127–132].

Суспензионной полимеризацией интеркалированного стирола получают композиты ПС-органоцилат (выявлено влияние длины алкильной цепи аммонийного модификатора и его концентрации на свойства композита [133]). Неэкстрагируемые нанокомпозиты стирол-акрилонитрильный сополимер С-со-АН/ММТ формируют двумя различающимися методами интеркаляционной техники: одностадийной эмульсионной сополимеризацией в воде или из раствора сополимера в циклогексаноне и ОММТ. Межслоевое расстояние у эмульсионного продукта увеличивается очень сильно – на 0.76 нм, тогда как в растворном продукте оно расширяется лишь на 0.39 нм. Эмульсионная полимеризация анилина *in situ* в присутствии TiO_2 приводит к инкапсулированному нанокомпозиту; процесс интересен тем, что в нем используется функционализованная протонная кислота – додецилбензолсульфоновая, являющаяся одновременно сурфактантом для водноэмульсионной полимеризации и допантом формирующегося полимера [134]. Эмульсионная полимеризация имеет экологические преимущества перед растворным методом, так как не требует использования органических растворителей.

4.3.2. Межслоевая блочная радикальная поли- и сополимеризация

Часто при полимеризации *in situ* используют интеркаляцию мономеров в слоистые двойные гидроксиды LDH (см., например, [135–137]). Так, в LDH состава $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.33} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}_{0.68}\text{Cr}_{0.32}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.33} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ хлор обменивается на кислотный мономер при взаимодействии с натриевой солью винилбензолсульфоната (ВБС) или аминокислотбензолсульфоната (АБС) перед полимеризацией *in situ*. Внедренные мономеров увеличивают межслоевое пространство с 0.776 до 1.80 нм (ВБС) или до 1.54 нм (АБС) [135].

Ламеллярные алюмосиликаты используются в качестве “хозяина” для полимеризации акриловых мономеров [1, 115]. Тип формирующихся нанокомпозитов полимер/глина определяется природой мономера и условиями его образования.

В ходе радикальной полимеризации винильных мономеров существенную роль могут играть и функциональные группы длинноцепочечных аминов (модификаторов слоистых силикатов), участвующие в комплексообразовании с полярными мономерами. Один из наиболее ярких примеров – синтез функциональных нанокомпозитов сополимеризацией преинтеркалированной итаконовой кислоты с катионами N,N-(диметил)додециламмония, модифицирующего поверхность ММТ, и *n*-бутилметакрилата (используемого как внутренний пластифицирующий сомономер) в растворе МЭК [138–141]. По-существу, мы имеем дело с новым типом радикальной полимеризации – интерламеллярной комплексно-радикальной сополимеризацией (рис. 4.16). Сопоставительный анализ различных параметров указывает на образование внутрислоевой водородной связи с кислородным атомом гибкого *n*-бутилового эфирного звена (БМА) и ее определяющей роли в интерламеллярной сополимеризации и интеркаляции/эксфолиации в присутствии радикальных

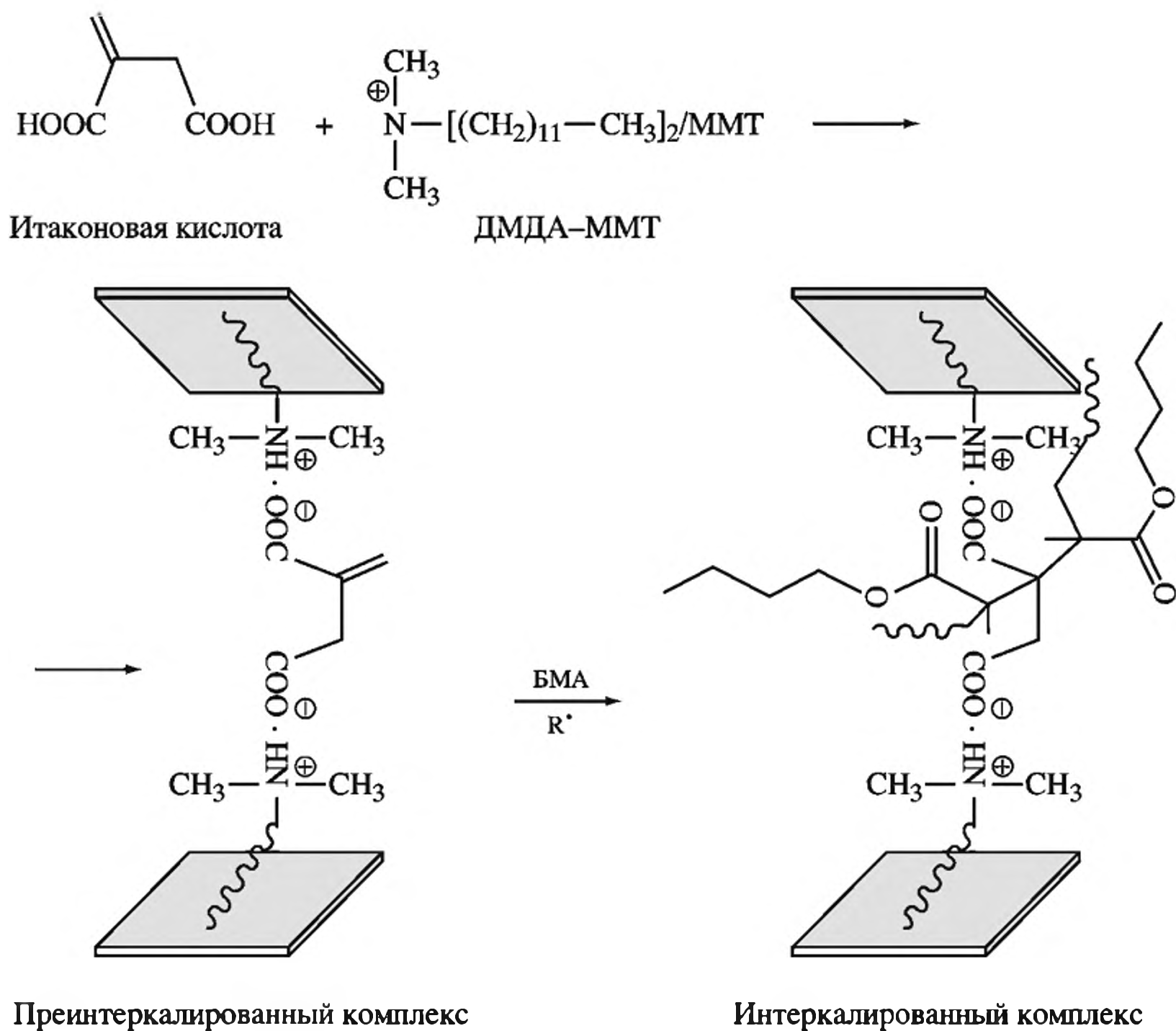


Рис. 4.16. Интерламеллярная комплексно-радикальная сополимеризация препреинтеркалированной итаконовой кислоты с *n*-бутилметакрилатом

инициаторов (АИБН). В дальнейшем такой подход был расширен, изучены детали его механизма [142].

Особое место в проблеме радикальной полимеризации следует отвести ориентационному контролю молекулы-“гостя” в интеркаляционных системах “хозяина” и формированию в результате стереорегулярных полимеров: в ходе интеркаляции “хозяин” распознает тип “гостя” [12] и обратимо акцептирует его в двумерную слоистую структуру (рис. 4.17).

Стереорегулярные полимеры получают путем топохимической полимеризации (Z,Z)- или (E,E)-производных муконовой кислоты: *meso*-диизотактической-(*m*-*iso*-), рац-диизотактической-(*r*-*syn*-), *meso*-*disyn*-диизотактической-(*m*-*syn*-), рац-диизотактической-(*r*-*iso*-) (рис. 4.18), имеющих трансляционную и альтернантную стопочную структуры соответственно, в твердой фазе под действием УФ-облучения кристаллов соли кислоты и аминов с разной длиной углеводородной цепи в слоях силиката [143–151]. Гидролизом (HCl или H₂SO₄) их превращают в слоях силиката в стереорегулярные полимуконовые кислоты (ПМК). В кристаллах как *m*-*iso*-ПМК, так и *r*-*iso*-ПМК проявляется зависимость межплоскостного расстояния от числа углеродных атомов в алкилаmine: *d* повышается на 1 Å с каждым атомом углерода (рис. 4.19). Скорее всего, *m*-*r*-*syn*-ПМА (см. рис. 4.19, а, в, прямая 2) имеют

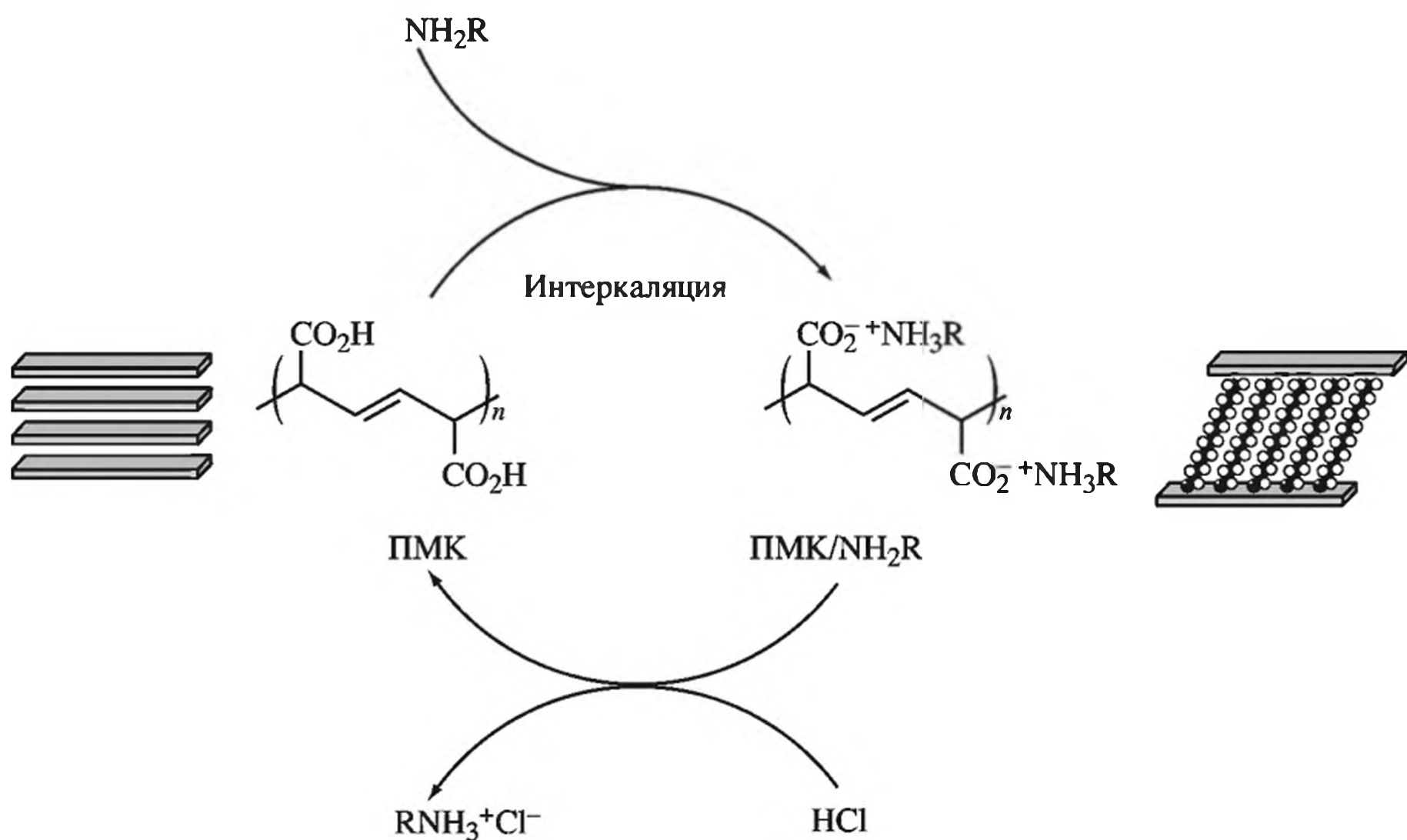


Рис. 4.17. Интеркаляционная полимеризация муконовой кислоты и ориентационный контроль молекулы-“хозяина”

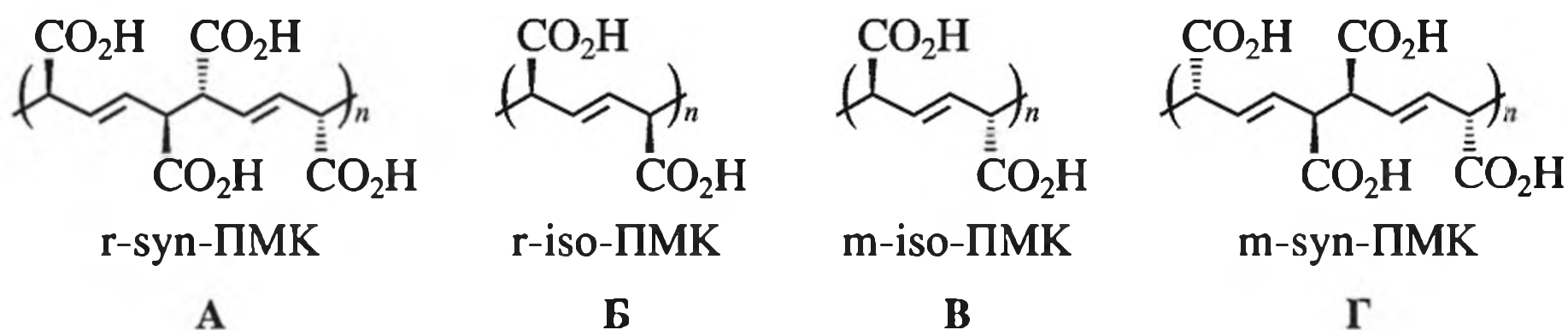


Рис. 4.18. Стереоструктуры полимуконовых кислот, получаемые через интеркаляционную полимеризацию муконовой кислоты

Пояснения см. в тексте

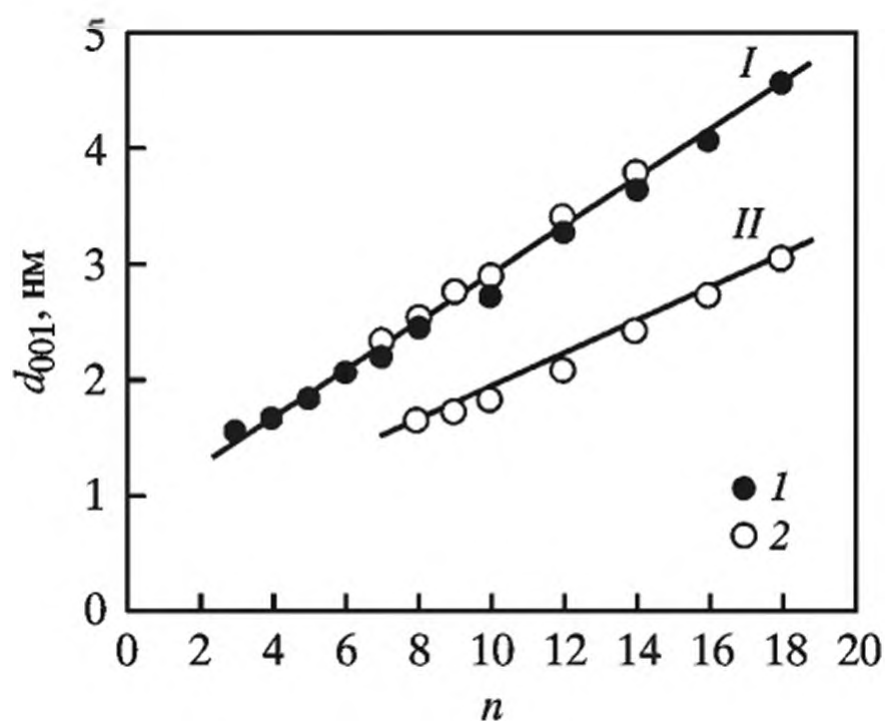


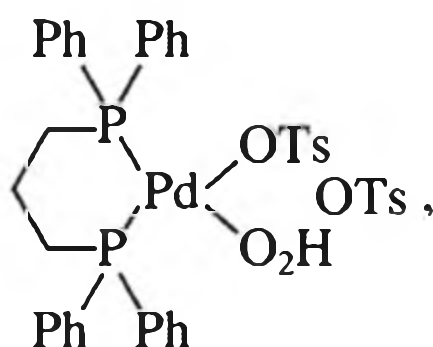
Рис. 4.19. Изменение базального пространства как функция числа атомов углерода в *n*-алкиламинах

I, *2* – соответственно изо- и синдиотактические полимеры для *m-r-iso*-ПМК (*I*) и *m-r-syn*-ПМК (*II*)

разную структуру (как и изо-ПМА (см. рис. 4.19, б, г, прямая 1)), различающуюся структурой слоя и различной упаковкой алкиламмонийных групп. Алкильная цепь “гостя” имеет регулярную структуру, соответствующую транс-планарной конформации с частичной гош-конформацией с различной позицией карбоксильных групп в плоскости полимера и 2D-структурой интеркалированного аммонийного комплекса. “Хозяин” обеспечивает контроль за вариацией ориентации “гостя” (тактичностью) и направление (ортогональное или параллельное) полимерной цепи в изотактических или синдиотактических полимерных листах соответственно. Ориентационный контроль молекулы-“хозяина” (алкиламина в полимерном кристалле) в ходе интеркаляции открывает путь к дизайну тонко регулируемых слоистых материалов с новейшими функциями.

4.3.3. Интерламелярная каталитическая полимеризация

Важным этапом в повышении интенсивности интеркаляционных процессов и эксфолиации слоистого силиката явилась интеркаляция в силикатные слои катализаторов типа Циглера–Натта с последующей полимеризацией или сополимеризацией олефиновых мономеров. Обзоры анионно-координационной полимеризации олефинов в присутствии минеральных наполнителей приведены в [33, 152, 153]. Затем последовали исследования по металлоценовому катализу: после защиты внутренней поверхности силиката алюминийорганическим соединением (чаще всего метилалюмоксаном) и введения цирконоцена образовавшаяся система вызывает каталитическую полимеризацию этилена и его сополимеризацию с высшими олефинами для получения ЛПЭНП, интеркалированного стереорегулярного или олигомерного полипропилена. Еще более удобный подход – использование однокомпонентных катализаторов полимеризации олефинов, в частности хелатного комплекса $\text{Pd}^{2+} [(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTs})(\text{H}_2\text{O})]\text{OTs}$ (dppp = 1, 3-бис(дифенилфосфино)пропан, OTs -*n*-толуолсульфонат)



который интеркалируют в модифицированный тетрадециламмонийными катионами синтетический гекторит и осуществляют газофазную полимеризацию этилена при 295 К с образованием высокомолекулярного полиэтилена (ПЭ, экстрагируемый толуолом, $M_n = 159\,000$, $M_w = 262\,000$). После двухчасового поглощения этилена наблюдалось драматическое увеличение размера силикат/катализатор и его коллапс: в композите, полученном после 24 ч полимеризации, наблюдается полное отсутствие дифракционных пиков силикатов. Таким образом, в начальной стадии формирования гибридных нанокомпозитов *in situ* имеет место образование интеркалированного полимера, на более глубоких стадиях – эксфолиация силиката.

Как отмечалось в разделе 4.2, почти все природные силикаты содержат в примесных количествах конституционно связанные соединения переходных металлов – компоненты металлокомплексных катализаторов (меди, титана, ванадия, хрома, циркония, молибдена и др.). В этой связи особый интерес вызывают те из них, которые включают примесные ионы металлов, инициирующие полимеризацию интеркалированного мономера. Так, гекторит, у которого ионы натрия замещены на Cu(II) , инициирует полимеризацию стирола, причем как в порах, так и на его поверхности. Полимер имеет “щеточную” структуру, указывающую на ориентирующий эффект неорганической поверхности, уменьшающийся в ходе роста цепи и удаления ее от поверхности. Принудительное окружение в лимитированном базальном пространстве приводит к более высокой степени упорядоченности полимера и сказывается на его оптических и механических свойствах. Интеркалированный ПС существует в двух формах, одна из которых подобна находящемуся на поверхности блочному полистиролу, а другая – более жесткая, возможно, из-за более высокой степени упорядоченности полимера.

Редокс-свойствами обладают и такие обмениваемые в глинистых минералах катионы, как Fe^{2+} и Ru^{3+} : многие мономеры в их координационной сфере способны к интеркаляционной радикальной полимеризации. В уже упоминавшемся обзоре [35] проанализирована кристаллохимия целого ряда силикатных материалов, каркасообразующую роль в которых наряду с тетраэдрическими координированными атомами играют примесные атомы различных переходных элементов, таких как Ti, Nb, Ta, W, Fe, Mn (натурально-иммобилизованные ионы металлов) и др. с координационными числами 5 и 6. Вероятно, они могли бы служить стартовыми для гибридных материалов, однако в настоящее время сведений об этом немного; в тех же системах, где используются натурально-иммобилизованные глины, активированные алюминийорганическими соединениями, активность в полимеризации олефинов невелика.

Следует упомянуть возможность получения молекулярных полимер-полимерных нанокомпозитов [154] с использованием пространственных ограничений, возникающих в ходе каталитического формирования разнородных цепей в мезопористых системах [155]. Экспериментально такой подход реализуется обработкой силикатов метилалюмоксаном с последующим связыванием двух катализаторов: Cr_2TiCl_2 (Cr – циклопентадиенильный лиганд) – катализатора полимеризации этилена и $\text{Cr}_m\text{Ti}(\text{OMe})_3$ (Cr_m – пентаметилциклопентадиенильный лиганд) – катализатора синдиотактической полимеризации стирола. В результате образуется композит с улучшенными свойствами за счет равномерного (на нанометровом уровне) распределения полимеров в реакторной смеси.

В отличие от полярных полимерных матриц, для полиолефиновых нанокомпозитов не удастся получить существенных улучшений комплекса свойств при невысоких степенях наполнения из-за ограниченной совместимости неполярных полимеров со слоистыми силикатами, с одной стороны, и трудностей достижения эксфолиации слоистого ингредиента на единичные нанослои в полиолефиновой матрице, с другой.

Особо выделим стерсорегулярную каталитическую полимеризацию ММА и формирование стереокомплекса синдиотактический/изотактический

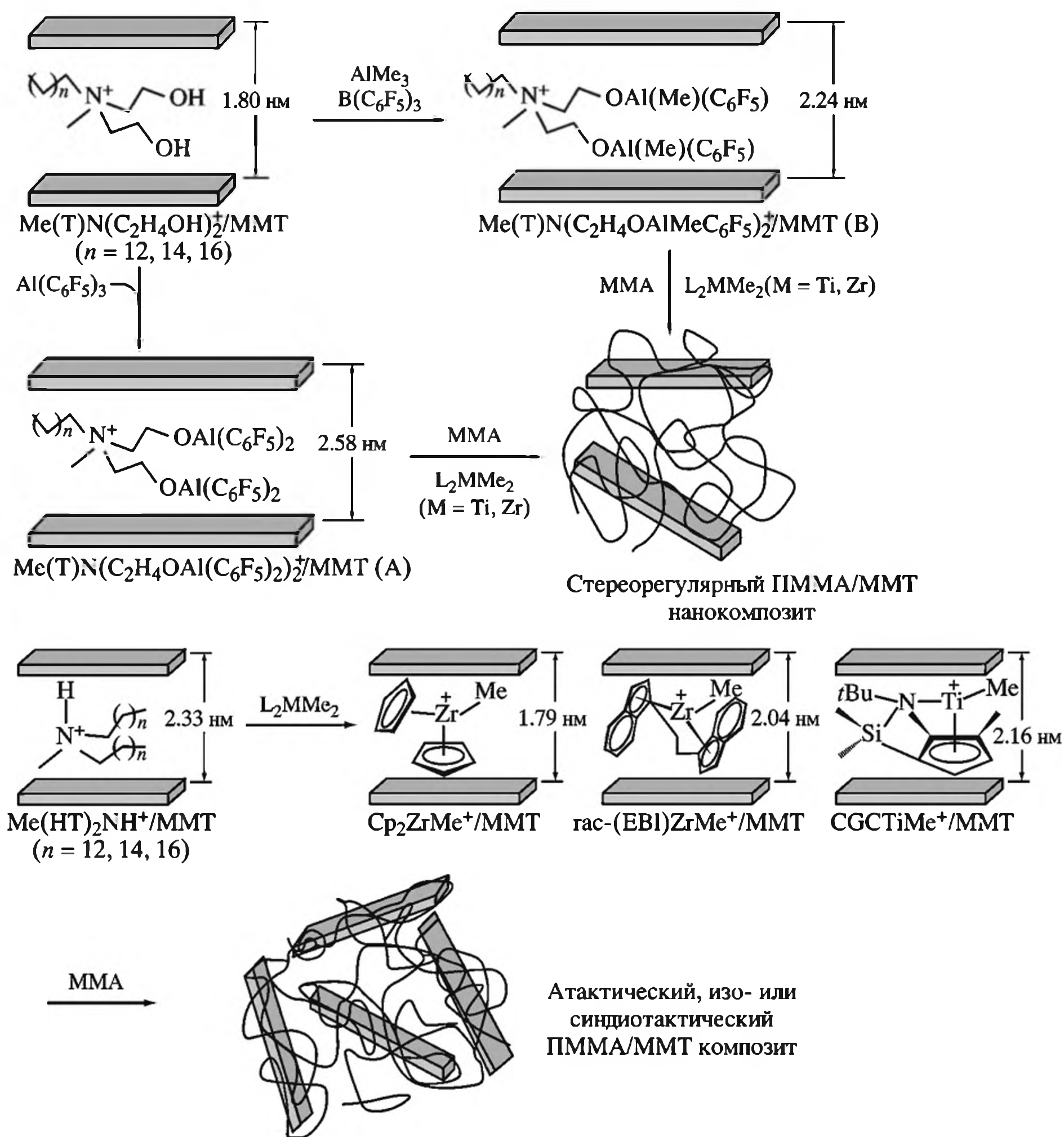


Рис. 4.20. Использование интеркалированных цирконоценовых катионов для стереохимического контроля роста ПММА-цепи

ПММА в слоистом силикате [156]. Для этого ММТ, модифицированный аммонийной солью метил-бис(2-гидроксиэтил) таллоу алкилов жирных кислот $[\text{Me(T)N(C}_2\text{H}_4\text{OH)}_2^+/\text{MMT}]$, активируют толуольным аддуктом трис(пентафторфенил)алана $\text{Al(C}_6\text{F}_5)_3 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)_{0.5}$ (активатор А) или $\text{Al(CH}_3)_3$ с последующей обработкой $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ (активатор В) и затем сочетают с цирконийсодержащим катализатором для получения изо- и синдиотактического ПММА [157]. Комбинация активированных таким образом (А или В) ОММТ с диметилметаллоценовыми комплексами различной симметрии, включая ахиральный C_{2v} -симметричный Cp_2ZrMe_2 , хиральный C_2 -симметричный *rac*-(EBI) ZrMe_2 (EBI = $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2$, Ind–инденил), прохиральный Cs -симметричный CGCTiMe_2

(CGC = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5(t\text{-BuN}))$), с *in situ* полимеризацией MMA приводит к формированию с высоким выходом ПММА/ОММТ нанокомпозита интеркалированной морфологии (рис. 4.20). При этом за формирующейся полимерной цепью осуществляется стереохимический контроль, выражающийся в образовании атактического, изо- или синдиотактического полимера или изо-синдио-стереоблока, задаваемого симметрией металлоцена (подобно полимеризации вышерассмотренной муконовой кислоты). Круг стереорегулирующих систем рассматриваемого типа существенно расширен (см., например [158–160]).

4.3.4. Интеркаляционная сборка

Молекулы мономера, внедренные по методу вытеснения, образуют с “хозяином” водородные и другие типы связей. Интеркалированные соединения каолин-метанол являются удобными интермедиатами для замещения относительно большими молекулами “гостей” типа *n*-нитроанилин, ϵ -капролактама, алкиламины, винилпирролидон и др. Это удобный путь получения в межслоевом пространстве глины и нанокомпозитов на основе полимеров конденсационного типа, например ω -аминокислот с короткой углеродной цепью, β -аланина [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$], 6-аминокапроновой кислоты [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$]. Поскольку прямое образование соединений включения 6-аминокапроновой кислоты затруднено из-за ее сравнительно больших размеров и низкой способности к интеркаливанию, чаще ее интеркалируют

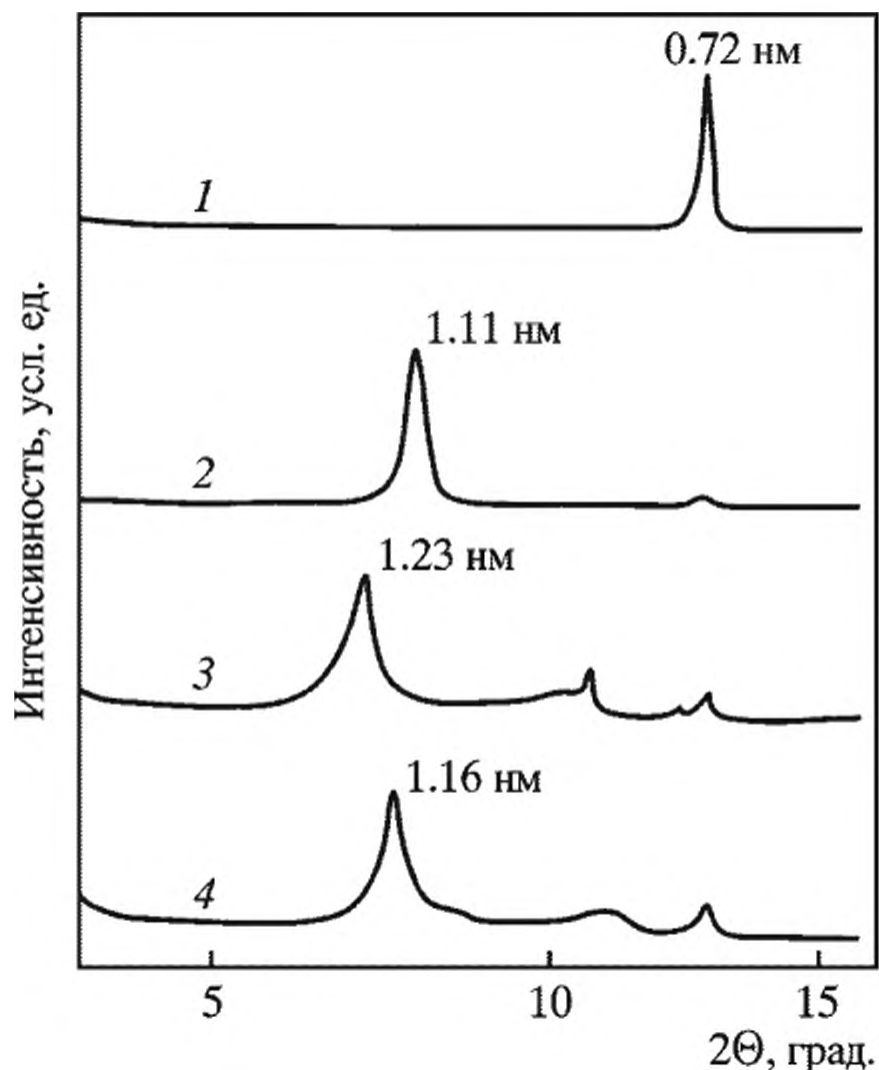


Рис. 4.21. Дифрактограммы каолина (1), интеркалированного “мокрым” способом продукта каолин-метанол (2), интеркалированного прекурсора каолин-6-аминокапроновая кислота (3) и его же, прогретого при 520 К (4)

в вермикулит или же используют косвенный путь – реакцию замещения “гостя”, применяя в качестве интермедиата интеркалят каолин-метанол [27]. Полимеризация осуществляется нагреванием в течение 1 ч при 250 °С в токе азота. На рис. 4.21 видно, что базальное пространство продукта интеркаляции кислоты составляет 1.23 нм (интенсивный пик при 10.6° (0.84 нм) соответствует кристаллической структуре 6-аминокапроновой кислоты, адсорбированной на поверхности), оно больше, чем для каолина (0.72 нм) или интеркалированного соединения каолин-метанол (1.11 нм). Интересно, что базальное пространство термически обработанного продукта составляет 1.16 нм и меньше, чем исходного (1.23 нм). Вероятно, причиной такого уменьшения является реакция поликонденсации, сопровождающаяся самопроизвольной реорганизацией водородных связей между ОН-группами молекул “гостей”.

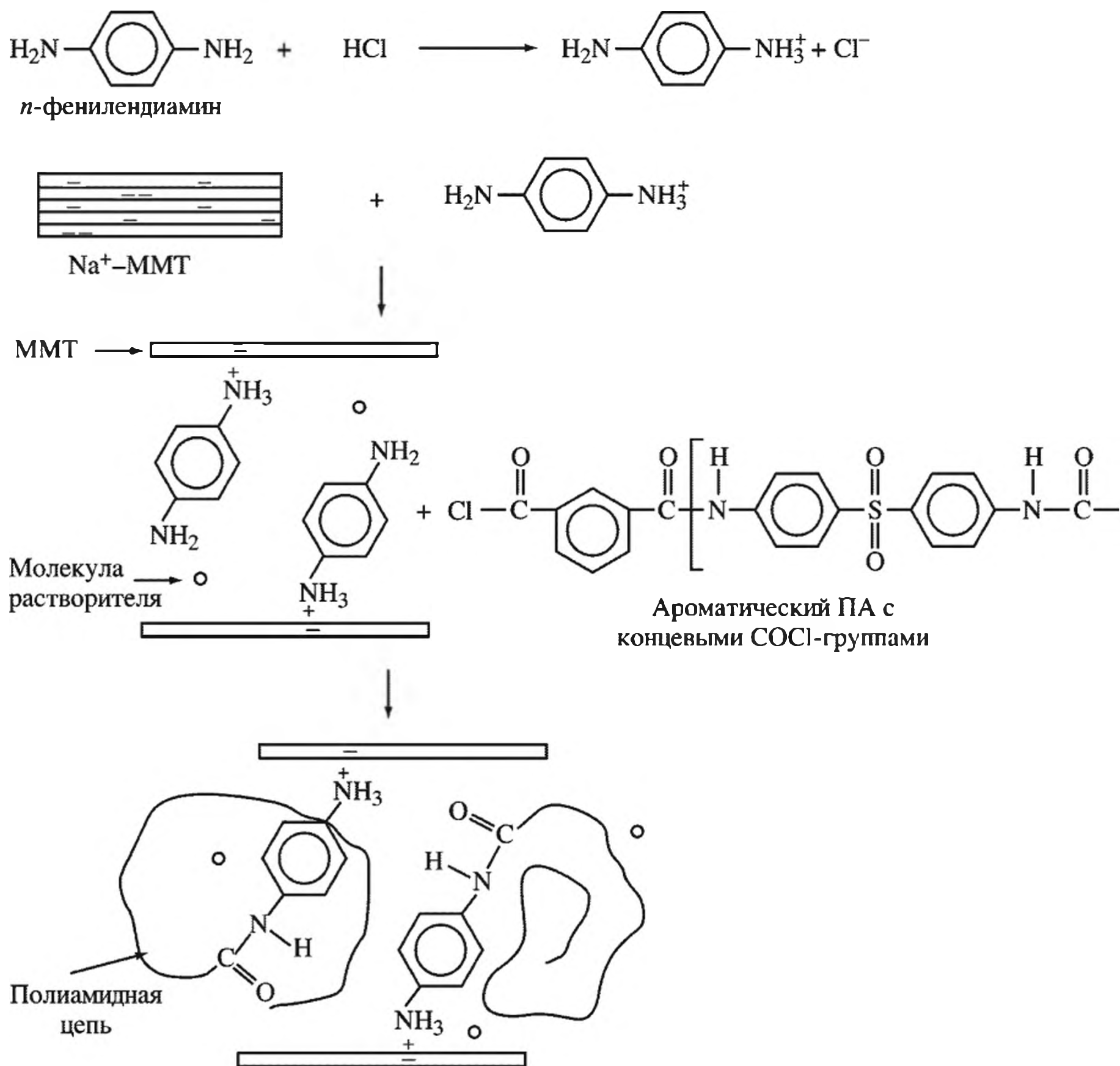


Рис. 4.22. Схема формирования нанокомпозита ароматический ПА/ММТ

Формирование арамидного композита может быть представлено схемой [161] на рис. 4.22, из которой видно, что внедряемый сомономер является одновременно и модификатором ММТ.

Интеркаляционной техникой получают ПА путем полимеризации в потоке в растворе N,N(диметилацетамида), используя 4, 4(оксидианилин) (ОДА) и изофталойлхлорид (ИФХ) [162] по схеме, показанной на рис. 4.23. Однако большее распространение для получения композитов такого типа нашли методы интеркаляции в расплаве (см. раздел 4.4.4).

4.3.5. Полимеризация с раскрытием цикла

Это ограниченная группа нанокомпозитов, известно лишь несколько примеров их синтеза. Гибридные нанокомпозиты полибензоксазин/ММТ получены с использованием органодефицированного ММТ (ОММТ) полимеризацией с раскрытием цикла прекурсора (270–280 °С). Поверхность ОММТ

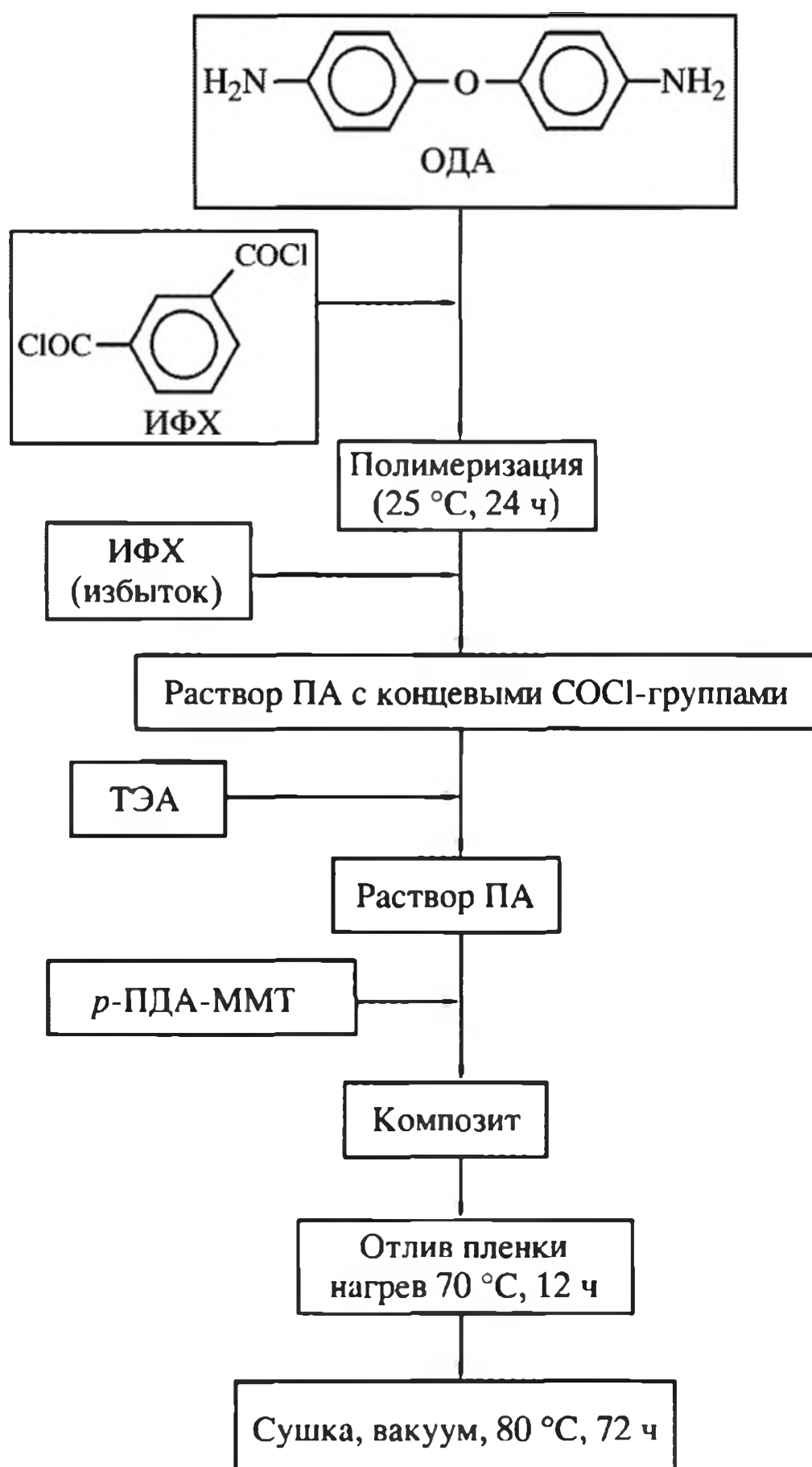


Рис. 4.23. Блок-схема получения ПА/ММТ в потоке

что при соответствующих условиях мономеры занимают практически весь объем пор либо все межслоевое пространство. Последующая окислительная полимеризация осуществляется под действием молекулярного кислорода как акцептора электронов в присутствии редокс-активного “хозяина” – катализатора переноса электронов, например Fe^{3+} или Cu^{2+} . Большое распространение получили гибридные нанокompозиты на основе полисопряженных электропроводящих полимеров, таких как полианилин (ПАН), поли(2-этиланилин), поли-*n*-фенилен, политиофен, полипиррол (ППу), а также полиакрилонитрил (ПАН) (с последующим пиролизом), и различных минеральных матриц. Так, внутриканальные реакции полимеризации преадсорбированного акрилонитрила в ограниченном объеме приводят к формированию волокнообразного полимера. В результате пиролиза такого полимера в каналах “хозяина” формируется карбонизированный проводящий материал. Постинтеркаляционная полимеризация анилина (протекающая, как правило, с протонированием

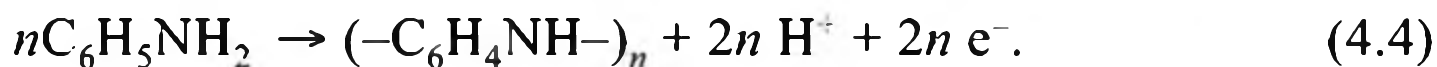
обладает каталитическим действием в этой реакции [163]. В нанокompозитах, содержащих до 10 мас. % ОММТ, наблюдается искажение и разрушение его слоистой структуры. Другими словами, нанокompозиты с высоким содержанием органо-модифицированного ММТ имеют смешанную морфологию – эксфолиированную дополнительно к интеркалированной. Механизм формирования композитов полимеризацией с раскрытием цикла имеет много общих черт с интеркаляционной полимеризацией мономеров винильного типа [164, 165].

4.3.6. Редокс-интеркаляционная полимеризация

Кроме винильных мономеров, в минеральных матрицах полимеризуют и мономеры ацетиленового типа, например 2-этинилпиридина (2-Еру), внедренного в галереи ММТ [166, 167]. По-видимому, удастся реализовать и фотохимическую полимеризацию ди-ацетилен-3,5-октадиина в слоях фосфатов металлов ($\text{M} = \text{Mg}$, Mn или Zn). Можно полагать,

аминогрупп) осуществляется на воздухе при 130 °С в фосфатных слоях цирконийфосфата $Zr(HPO_4)_2$, ванадийфосфата $VOPO_4$, уранилгидрофосфата HUO_2PO_4 , в слоистых двойных Mg-Al гидроксидах, $HMWO_6 \cdot H_2O$ ($M = Nb, Ta$), слоистых кислых цирконий-медь фосфатах и др. (см., например, [75, 168–170]).

Редокс-интеркаляционная полимеризация анилина (Ан) протекает с потерей двух электронов и двух протонов на каждое мономерное звено:



Важно, что окислительная полимеризация анилина, пиррола или тиюфеновых мономеров, интеркалированных в слоистые алюмосиликаты, приводит к образованию высокоориентированных слоев “гость”–“хозяин”⁴.

Сравнительно давно изучена и окислительная полимеризация пиррола, дитиофена, тетрагидрофурана, акрилонитрила в решетке FeOCl. Интеркалированный анилин образует водородные связи с атомами хлора решетки, полимеризация осуществляется вдоль направления ее диагонали (рис. 4.24).

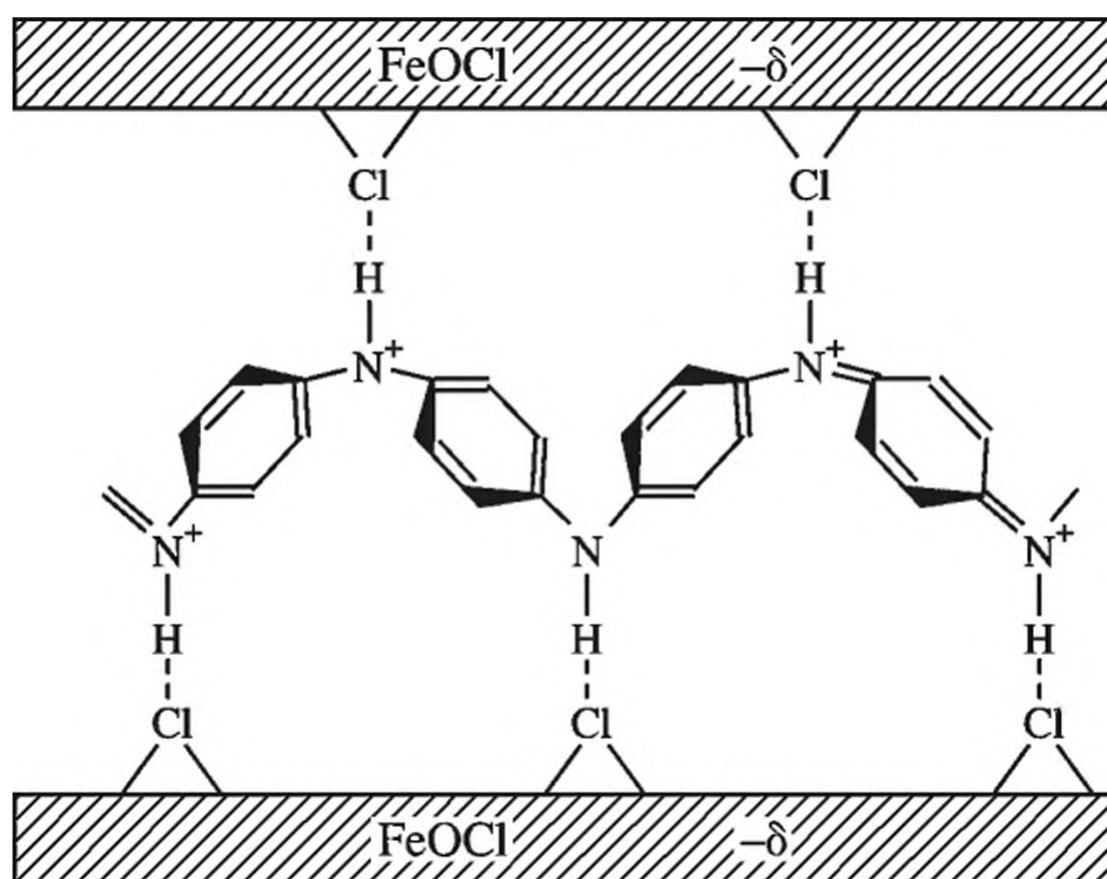


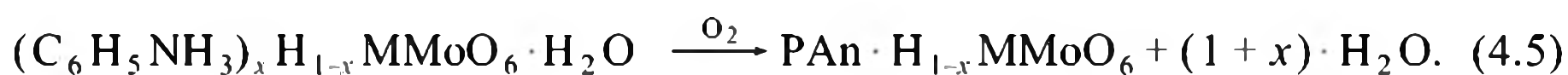
Рис. 4.24. Схема интеркаляции ПАн в решетке FeOCl

Такая решетка оказалась удобной для окислительной полимеризации Ан, вводимого из апротонного растворителя. Брутто-состав полученного продукта выражается формулой $(An)_{0.28}FeOCl$; из него удалось вырастить монокристалл. Зигзагоподобные полимерные цепи с $M_w = 6100$, соизмеримые с решеткой FeOCl, расположены вдоль направления кристалла “хозяина” и водородных связей NH-групп с атомами хлора слоев решетки. При этом соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} составляет $\sim 1:9$, а полимерный интеркалят ведет себя как полупроводник p -типа (удельная проводимость монокристалла составляет $1.5 \cdot 10^{-2}$ См/см); при продолжительном его окислении на воздухе образуется

⁴ Весьма любопытно название одного из недавних обзоров [120], посвященного энергосберегающим гибридным материалам: “Hybrid organic-inorganic materials: from child’s play to energy applications”.

смесь ПАН и β -FeOОН. Другие слоистые хлориды (FeCl_3 , CdI_2 , CdCl_2) в интеркаляционной практике почти не используются. В то же время α - RuCl_3 /ПАН нанокомпозиты были получены *in situ* окислительной интеркаляционной полимеризацией [171]. Более того, α - RuCl_3 ведет себя как прекрасный полимер-интеркаляционный “хозяин”. Отметим также материалы, получаемые в полимеризационных системах из N-винилкарбазола и хлористого железа, импрегнированного ММТ (цит. по [33]).

Гибридные нанокомпозиты на основе ПАН обладают особыми свойствами – многообразием структур и механизмов допирования, превосходной стабильностью в окружающей среде, хорошей растворимостью и перерабатываемостью – и широко применяются в качестве материалов для электроники. Наиболее распространенные варианты: интеркаляция ПАН в V_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 , SnO_2 , SiO_2 , BaSO_4 , $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$, Fe_2O_3 и др. [75, 134]. Так, интеркаляция анилина в слоистых кислотах Бренстеда HMMoO_6 происходит при 130°C на воздухе и сопровождается полимеризацией по схеме



Параметры решетки мономерного интеркалята ($x = 0.31$) увеличиваются на ~ 0.69 нм по сравнению с безводным HMMoO_6 , тогда как соответствующего полимерного – лишь на 0.5 нм (рис. 4.25). Вероятно, полимерная цепь в ПАН/ HMMoO_6 ориентирована таким образом, что ось C_2 параллельна неорганической решетке. Подобная же ситуация наблюдается и в нанокомпозитах на основе V_2O_5 . Гибридный материал, полученный полимеризацией пиррола на такой волокнистой матрице, является монолитным проводящим нанокомпозитом.

Неорганическая фаза на основе ксерогеля V_2O_5 – более протяженная и используется для синтеза гибридных материалов с проводящими полимерами. Достаточно изучены различные интеркалированные типы проводящих полимеров ПАН, поли(2,2'-дитиофена) или ППу [172, 173]. Их редокс-интеркаляционная полимеризация в ксерогеле V_2O_5 – эффективный метод получения

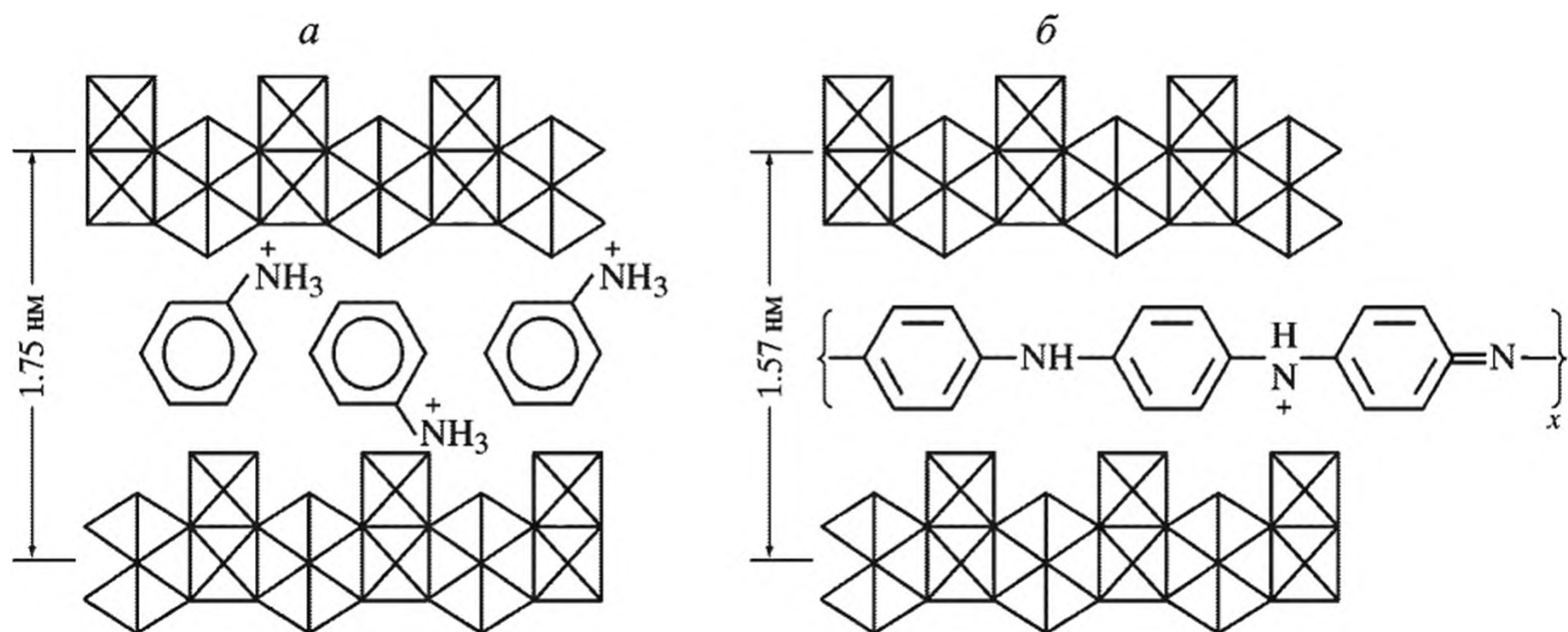


Рис. 4.25. Конфигурация интеркалированного анилина (а) и ПАН (б) в HMMoO_6 (M = Mg, Mn, Zn)

слоистых материалов с проводящим полимерным слоем, образованным поли-сопряженными анизотропными ламинарными микроструктурами [174, 175]. В основе их формирования лежит окислительно-восстановительная реакция, при которой мономер, окисляясь, полимеризуется, а V^{5+} частично восстанавливается до четырехвалентного состояния. Интеркаляции (например, в случае анилина образуется комплекс темно-голубого цвета с металлическим блеском состава $(C_6H_4NH)_{0.44} \cdot V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$) сопутствует полимеризация. Акты роста полимерных цепей осуществляются первоначально внутри ксерогеля, что является критическим для формирования интеркаляционного полимера, и связаны с транспортом молекулярного кислорода, при этом ксерогель V_2O_5 действует и как катализатор.

Электропроводящий полимер с различным соотношением ПАН/ V_2O_5 формируется с участием смешановалентных (V^{4+}/V^{5+}) ламелей “хозяина”, упорядоченных в одном направлении. Материал представляет собой чередующиеся слои оксида ванадия и полимера, его проводимость на 4 порядка выше проводимости исходного ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и составляет при комнатной температуре $\sim 0.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Характерно, что в зависимости от молярного соотношения компонентов образуются две фазы, имеющие состав $(C_6H_4NH)_{0.6} \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $(C_6H_4NH)_{1.2} \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$. Для первой из них межслоевое расстояние (1.4 нм) соответствует интеркаляции одного монослоя в ксерогель, для второй ($d = 2.0$ нм) – двух монослоев. Такие структуры допускают допирование интеркалированного ПАН, сопровождающееся небольшим повышением электропроводности получаемых материалов, редокс-активных как в кислых водных средах, так и в апротонных органических электролитах. Физико-химические исследования свидетельствуют об образовании солевой формы ПАН. Старение материала на воздухе способствует частичному окислению неорганического каркаса и окислительному связыванию ПАН во внутриламелярном пространстве, сопровождающемуся дальнейшей окислительной полимеризацией олигомеров анилина внутри слоев ксерогеля. Образующийся полимер как бы заморожен в этих слоях, чему способствует связывающее взаимодействие между органической и неорганической компонентами за счет образования водородных связей $-N-H \dots O-V-$.

Интересно, что микроструктура и свойства другого проводящего материала – аэрогелевого композита ППу/ V_2O_5 – зависят от метода синтеза: он может быть получен в результате совместной полимеризации пиррола и золь-гель превращения ванадилалкоксидного прекурсора (в смеси $VO(OPr)_3 + \text{пиррол} + \text{вода} + \text{ацетон}$) или смешением геля V_2O_5 с ППу. Лучшей же проводимостью обладает таблетированный нанокомпозит, синтезированный “постжслатируемой” полимеризацией, включающей последовательную полимеризацию неорганической и органической фаз. Практически отсутствуют сведения о соинтеркаляции мономеров различных типов для синтеза гибридных материалов, включающих два полимерных компонента (по типу полимер-полимерных композитов). Кроме анализировавшегося выше каталитического пути образования композита ПЭ/ПС, следует выделить метод, основанный на смешении метанольного раствора димера 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и анилина с гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в мольном соотношении 1:2:2 [176].

Конкурентная полимеризация и внедрение анилина происходят и в случае MoO_3 с формированием наноструктур типа $(ПАН)_{0.24} \cdot MoO_3$, в том числе и

при использовании низкотемпературной интеркаляционной техники. Полианилиновые цепи расширяют слои и изменяют потенциальную поверхность, уменьшая поляризуемость решетки. Последующее окисление полианилиновых цепочек, интеркалированных в MoO_3 , осуществляется с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Химические синтезы гибридных материалов могут реализовываться и простым добавлением чистого анилина к твердой фосфомолибденовой кислоте $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ее галерея включает два слоя воды, соединенные водородными связями. Катионные H^+ -галереи могут замещаться не только другими компенсирующими катионами, но и молекулами анилина с последующей его полимеризацией.

Гетерополианионы составляют редокс-каркас (рис. 4.26) проводящих полимеров ПАН, ППу [177], поли(3,4-этилендиокситиофена) [178, 179]. Структура проводящих композитов широко варьируется по типу слоистых структур – от комплекса ядро–оболочка до наноструктур или наночастиц протяженностью сотни нанометров, интеркаляционных гибридов или молекулярных структур ниже 1 нм. В качестве компонентов проводящих систем используются различные неорганические фазы с большой поверхностью, такие как RuO_2 , MnO_2 и т.п. [180].

Интегрирование полиоксометаллатов в проводящие полимеры – необычный класс электроактивных гибридов – результат новой идеи применения таких материалов в электрохимических суперконденсаторах. На рис. 4.27 приведены электрохимические характеристики твердофазных симметричных суперконденсаторных ячеек на основе гибридных $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ /ПАН в качестве активных электродов [181, 182]; при этом происходит эволюция электрической емкости с увеличением актов циклирования до 300 (до 120 Ф/г).

Полиоксометаллаты, являющиеся идеальными моделями электродов молекулярных батарей, служат и эффективными интеркалирующими агентами. В образующихся гибридных органо-неорганических электроактивных наноматериалах проводящей является полианилиновая матрица, а фосфомолибдатный анион $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ – активный неорганический редокс-компонент. Преимущества гибридных электродов могут быть сведены к следующему. Во-первых, демонстрируется возможность синтеза материалов исключительно с допированными центрами. Во-вторых, они проявляют стабильное поведение в термах циклических внедрений анион/катион. В-третьих, гибридные

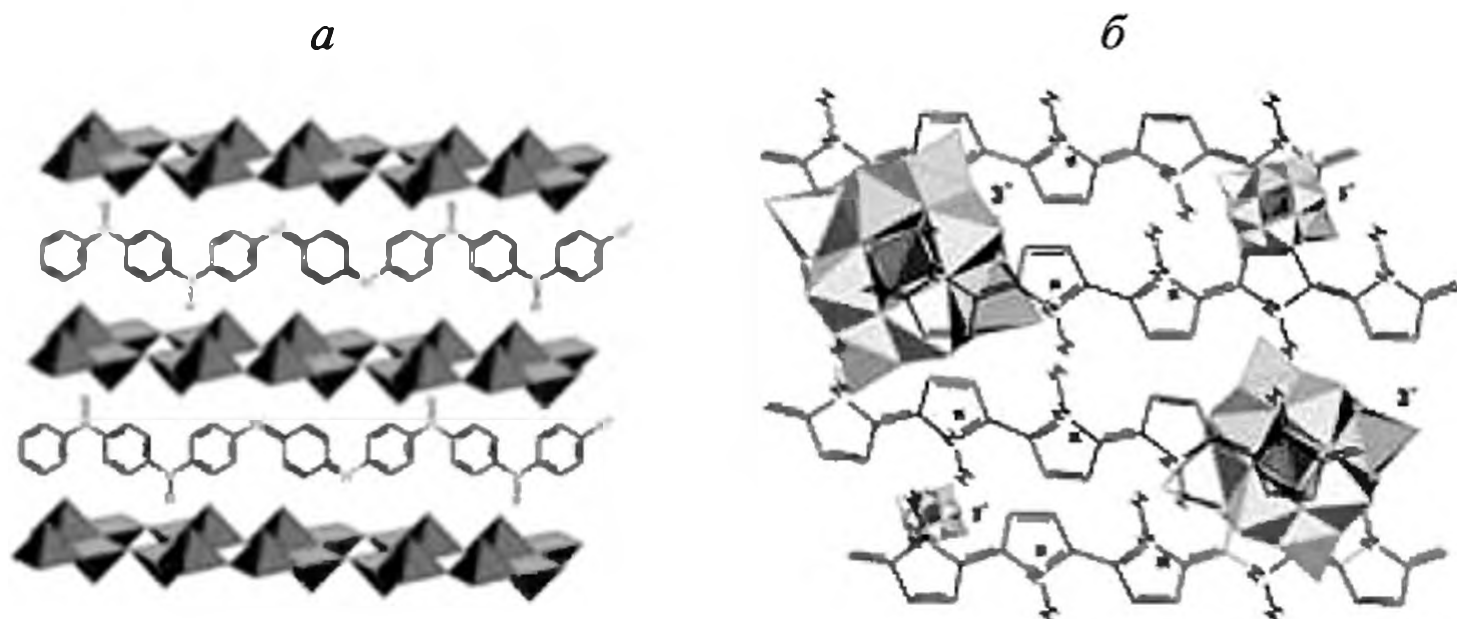


Рис. 4.26. Структура проводящих композитов ПАН/ V_2O_5 (а) и ППу/ $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ (б)

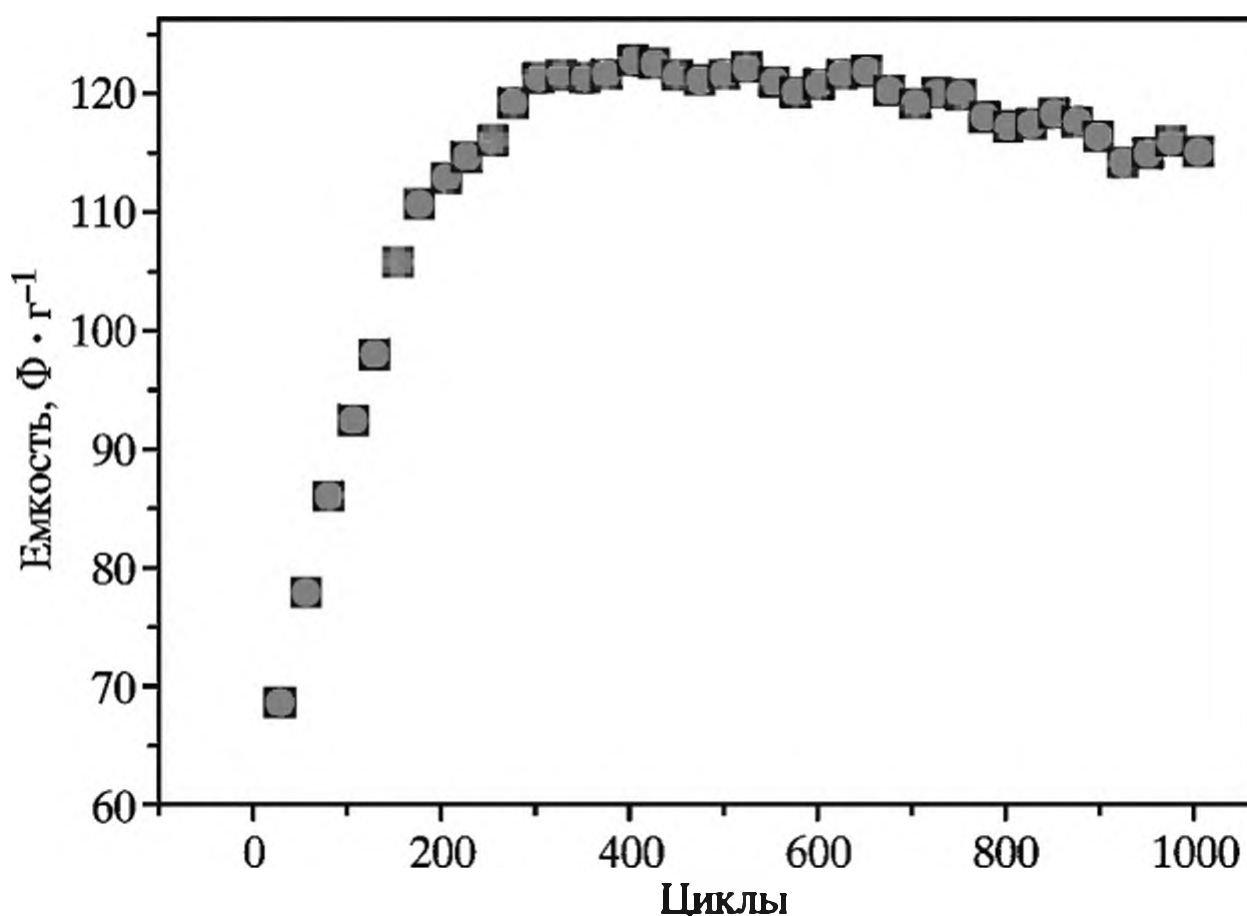


Рис. 4.27. Электрическая емкость как функция числа циклов для симметричной суперконденсаторной гибридной ячейки $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}/\text{ПАН}$ в качестве электродного материала

электроды могут использоваться в виде блочных твердых материалов с молекулярными центрами типа фосфомолибдат-анион.

Весьма интересным интеркалирующим агентом для получения электропроводящих материалов является дисульфид молибдена (рис. 4.28). На диффрактограммах порошка MoS_2 и интеркалированного в них ППу интенсивные пики при $2\Theta = 7.63^\circ$ (см. рис. 4.28, в, спектр 2) и 8.96° (см. рис. 4.28, в, спектр 3) приписаны дифракции (002, ось c) от плоскости слоистого дисульфида молибдена, межслоевое расстояние между слоями MoS_2 с интеркалированными молекулами полипиррола 1.158 нм для ППу/ MoS_2 -1 и 0.986 нм для ППу/ MoS_2 -2 [183]. Поскольку межслоевое расстояние в исходном MoS_2 оценивается в 0.615 нм (см. рис. 4.28, в, спектр 1) и оно увеличивается соответственно на 0.543 и 0.371 нм в двух композитах, это подтверждает интеркаляцию ППу между слоями MoS_2 . В свою очередь, появление двух различных межплоскостных расстояний указывает на то, что цепи полипиррола между слоями MoS_2 находятся в двух отличающихся конформациях (ориентациях) (см. рис. 4.28, а, б). Скорее всего, меньшее межплоскостное расстояние соответствует “гостевой” молекуле полимера, лежащей на плоскости между слоями MoS_2 , большее межплоскостное расстояние ответственно за молекулы полимера, расположенные перпендикулярно слоям MoS_2 . Интеркаляция ППу в MoS_2 значительно повышает электропроводность обеих конформаций (нанокompозита ППу/ MoS_2 -2 в большей степени, чем ППу/ MoS_2 -1). Вероятно, молекула предшествующего полимера расположена в плоскости π -электронов параллельно слоям MoS_2 , что облегчает транспорт электронов между органическим и неорганическим компонентами.

Несмотря на большие возможности интеркаляционного метода полимеризацией *in situ*, он имеет и недостатки. К основным недостаткам следует отнести проблемы, связанные с определением молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров, что затрудняет исследование кинетических

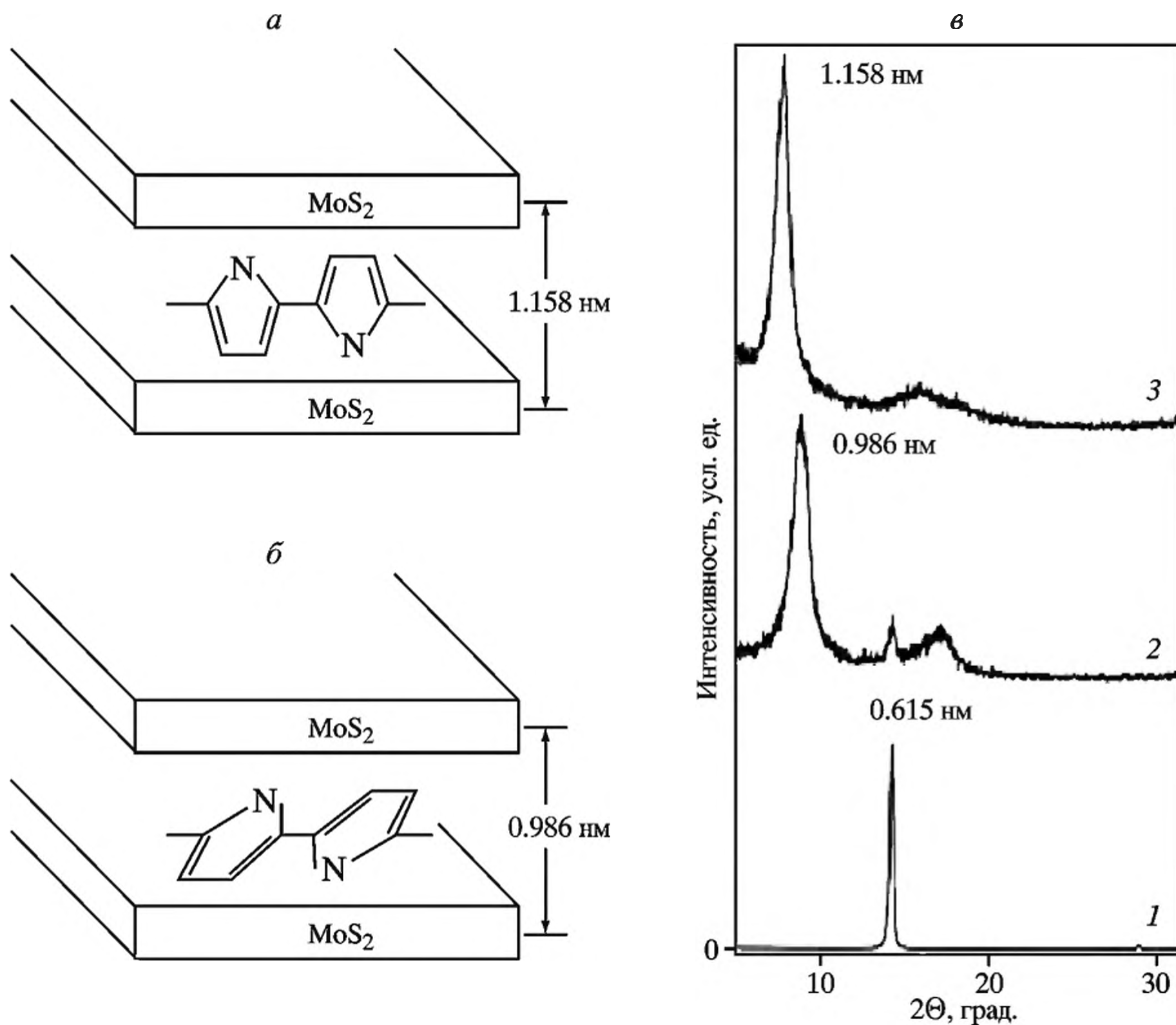


Рис. 4.28. Схематическое представление интеркалированных нанокомпозитов ППу/ MoS_2 -1 (а) и ППу/ MoS_2 -2 (б), отличающихся соотношением сульфида молибдена и диффрактограммы (в) MoS_2 (1) и интеркалированных нанокомпозитов ППу/ MoS_2 -1 (2) и MoS_2 -2 (3)

параметров интеркаляционной полимеризации и выявление ее особенностей по сравнению с традиционными процессами. Применение метода ограничено получением тонких пленок, покрытий и т.д.

4.4. Гибридные нанокомпозиты, получаемые прямым интеркалированием макромолекул в слои “хозяина”

Хотя интеркаляции из раствора или расплава полимеров исследуются сравнительно давно, но до промышленных применений пока дошли только нанокомпозиты на основе Nylon 6 и ОММТ [41]. Представляется перспективным использование гибридов полимер/силикат, получаемых таким путем, в качестве новых материалов в автомобильной, упаковочной и аэрокосмической индустрии, а также как материалов, проявляющих высокие термические, газоразделительные и механические свойства.

В качестве матрицы используют ПС, ПКЛ, ПЭО ($T_{пл} = 328$ К), ПВФ ($T_{пл} = 444$ К), ПММА ($T_{пл} = 527$ К), П4ВП ($T_{пл} = 473$ К) и др. Степень интеркаляции полимера не коррелирует с его диэлектрической постоянной, скорее всего, наличие карбонильной группы и низкая T_g полимера способствуют его интеркаляции. Аминомодификатор увеличивает степень интеркаляции (по сравнению с фосфорсодержащим) из-за меньшего объема его функциональной группы и формирования более прочных водородных связей поверхностных гидроксильных групп силиката с ПКЛ. При этом подвижность спин-меченого модификатора повышается в присутствии полимера в органомагнадите, что связывают с более низкой температурой перехода порядок–беспорядок в слоях сурфактанта T_g полимера, чем в силикате. Это явление подобно пластификации полимеров.

Прямые методы (и в особенности расплавный) представляют разносторонний интерес. Во-первых, они обладают относительной простотой по сравнению с полимеризацией в межслоевом пространстве и поэтому более практичны для конструирования неорганических/органических полислоистых композитов [121]. Во-вторых, в них может быть использован хорошо охарактеризованный полимер. Наконец, процесс интересен своей необычной интеркаляционной физико-химией. Ее проявление наблюдается в приобретении системой электронной проводимости (в полисопряженных системах), что важно, например, для применения в обратимых электродах, а также для улучшения физико-механических свойств многих нанокompозитов. Изучение таких систем может дать важную информацию об особенностях адсорбции полимера на наноразмерных материалах. Так, детально изучены изотермы адсорбции ПВПр в суспензиях нанокристаллического SeO_2 (синтезирован в гидротермальных условиях, размер частиц – ~ 9 нм) при различных значениях pH (см., например, [33]). Наибольшее распространение получили две разновидности прямого интеркалирования полимеров – из раствора или из расплава. Хотя в ходе обсуждения будут анализироваться основные свойства нанокompозитов, получаемых сопоставляемыми методами (например, [184]), тем не менее все еще остается много проблем относительно влияния различных параметров на свойства формирующихся нанокompозитов.

4.4.1. Интеркаляция полимеров из их растворов

Наносиликатный композит, получаемый в этом процессе, включает три компонента: слои силиката, растворитель и полимер. Контролирующие параметры (состав, концентрация и распределение компонентов, молекулярная масса полимера, температура, распределение компонентов) играют важную роль в достижении улучшенных характеристик.

Наиболее важные факторы, влияющие на интеркаляцию полимера из раствора: природа и полярность растворителя и модификатора силиката, характер взаимодействий между компонентами, протекание процессов осаждения и т.п. Например, осаждение успешно используют для формирования систем на основе АБС [185], ПВдФ [186], ПЭ [187], интеркаляции сополимера этилена с акриловой кислотой в ММТ из раствора не происходит, зато она легко происходит из расплава [188]. Влияние растворителя зависит также от природы модификатора: при использовании модификатора с одной длинной

алкильной цепью межслоевое пространство уменьшается линейно с увеличением диэлектрической константы, а если применен модификатор с двумя длинными алкильными цепями, то наблюдается линейная зависимость d от полярности растворителя при условии, что растворитель обладает низким (до 10) значением диэлектрической константы. Остальные перечисленные выше параметры играют меньшую роль [46].

Экспериментальная процедура сводится к следующему. Модифицированные органическими катионами слоистые силикаты подвергают набуханию в определенном растворителе с последующей интеркаляцией полимера, растворенного в том же растворителе. Возможны самые разные подходы для получения таких гибридов: смешение раствора (например, солевых растворов полианилингидрохлорида в кислотном-метанольном растворе, растворимой во многих растворителях сульфониевой соли поли-*n*-фенилена и др.), суспензии, заключение полимера в гель или в ксерогель и т.п.

Слоистые силикаты при этом диспергированы до уровня небольших агрегатов (пачек), состоящих из нескольких слоев с высоким аспектным отношением и интеркалированным между ними полимером, состоящим из одного-двух слоев макромолекул. Движущей силой интеркаляции из раствора являются повышение энтропии при десорбции растворителя из интеркалированного набухшего полимера и превосходящее снижение энтропии при сорбции набухших макромолекул. И хотя использование больших количеств растворителя снижает привлекательность такого процесса, тем не менее растворная интеркаляция находит применение в областях, где требуются тонкие пленки, например в покрытиях [189], мембранах [190].

Наибольшее распространение получили следующие типы нанокомпози́тов, получаемые этим способом: термопласты ПС [191], сополимер стирол-акрилонитрил, ПММА [192], термопластичные эластомеры [193–196], фторэластомеры [197], ПОЭ–ММТ, нейлон-слоистые силикаты, композиты на основе гекторита и ПАН, политиофена или ППу, TiO_2 и ПАН в виде нанотрубок [198] и др. Реже этим способом формируют реактопласты: поли(глицидилметакрилат-со-метилметакрилат) [199], эпоксикомпозиты [200]. Такие гибриды могут быть использованы как нанопленки или нанопокрýтия, формируемые в непрерывном (поточном) режиме в ходе поверхностного модифицирования различных термопластичных пленок или как реакционноспособные компатибилизаторы – наполнители для термопластичных полимерных композиций, особенно систем на основе акриловых полимеров, компонентов наноматериалов, приготовляемых в процессе экструзии, мастербатчей [88, 198, 201–204].

Хотя интеркаляция полиолефинов затрудняется их растворением, тем не менее известно использование для этих целей растворов ЛПЭНП или ПЭ-привитого-МА (ПЭ-*np*-МА) в ксилоле в сочетании с двойными Zn_3Al -гидроксидами для получения эксфолиированных нанокомпози́тов [205]. В общем случае в таких нанокомпози́тах также могут формироваться гибридные структуры двух типов: интеркалированные, в которых полимер или часть его звеньев инкорпорированы между силикатными слоями, и деламинированные – с диспергированными индивидуально в органической матрице силикатными слоями, причем структура композита является микроскопически изотропной. Как и в полимеризационном варианте, используются в основном

слоистые силикаты, чаще всего Na-ММТ, в том числе и модифицированные длинноцепочечными аминами.

Для внедрения ПЭО из водного раствора удобной неорганической матрицей является V_2O_5 ; в этом случае ее межплоскостное расстояние увеличивается до 1.32 нм, это же наблюдается и в случае ПВП, ППО и др. ПЭО также внедряется в ламеллярные сетки $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $CdPS_3$. Так, водный раствор ПЭО (мол. масса = 10^5) с гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (межплоскостное расстояние – 1.155 нм) после удаления воды образуют наноккомпозит ксерогеля общей формулы $(ПЭО)_x V_2O_5 \cdot nH_2O$ (цит. по [33]). Межплоскостное расстояние матрицы при этом увеличивается от 1.32 до 1.68 нм при $x = 0.5–1.0$, а при $1 < x < 3$ оно расширяется до 1.83 нм. Интересно, что композиты с $x < 1$ содержат монослой, а при $x \geq 1$ – бислой молекул ПЭО, расположенных вплотную друг к другу и полностью заполняющих межслоевое пространство ксерогеля волокнистыми моно- или бислоями. Однофазный наноккомпозит образуется при $x < 0.8$; он легко формирует гибкую тонкую пленку и способен участвовать в окислительно-восстановительной интеркаляции. В результате этих процессов образуются твердые электролиты и материалы с электрохромными свойствами:



Из ионов щелочных металлов и ПЭО возникают соединения включения, которые также могут внедряться в слои силикатов, например в ММТ (рис. 4.29). Интеркалированные солевые комплексы ПЭО / Li^+ –ММТ удалены друг от друга на расстояние 0.8 нм, при этом цепь ПЭО имеет слегка напряженную геликоидальную конформацию. Для сравнения отметим, что расширение в наноккомпозите ПЭО–ММТ составляет 0.81 нм, превосходя увеличение в наноккомпозите нейлон-6–глина (0.6 нм).

Системы ПЭО– LiX (X – галоген, алкокси- или арилокси группы и др.) находят самое широкое распространение в качестве гибких (мягких) твердых электролитов, новых ион-проводящих материалов. Для таких систем представляет интерес выяснение влияния величины и числа зарядов металлов на мезоморфное поведение и ион-проводящие свойства [206]. Хотя в большинстве практических приложений используются литиевые соли,

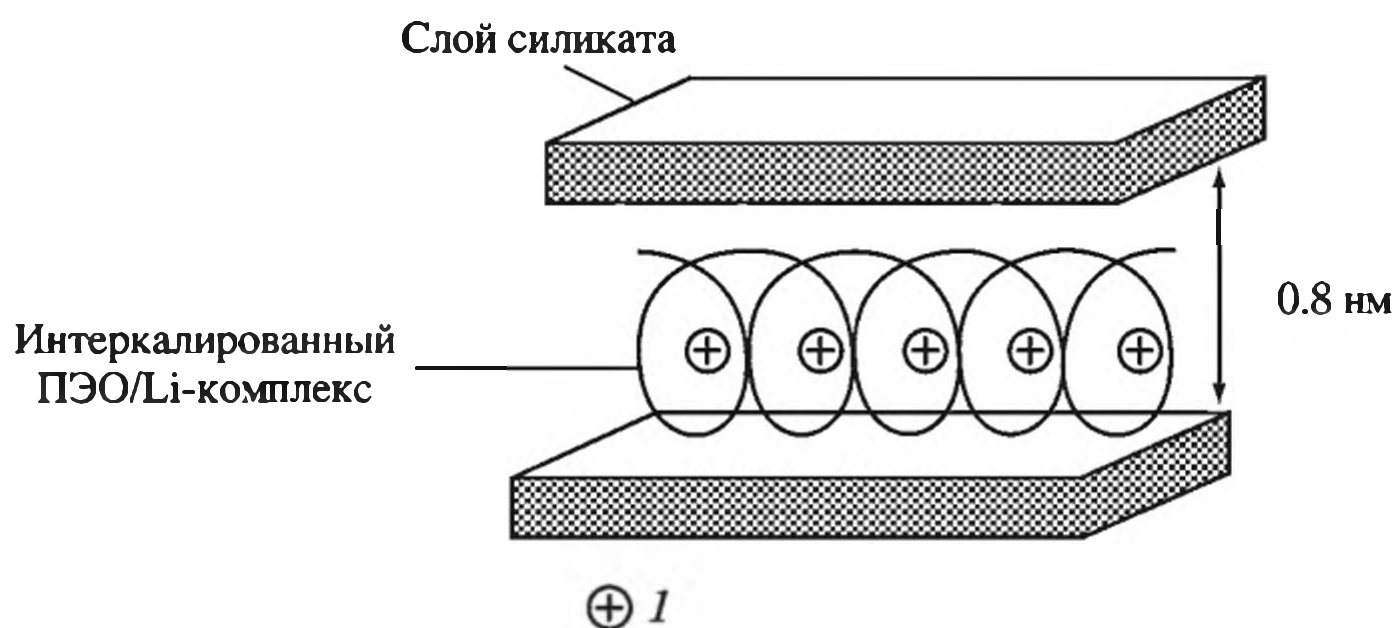
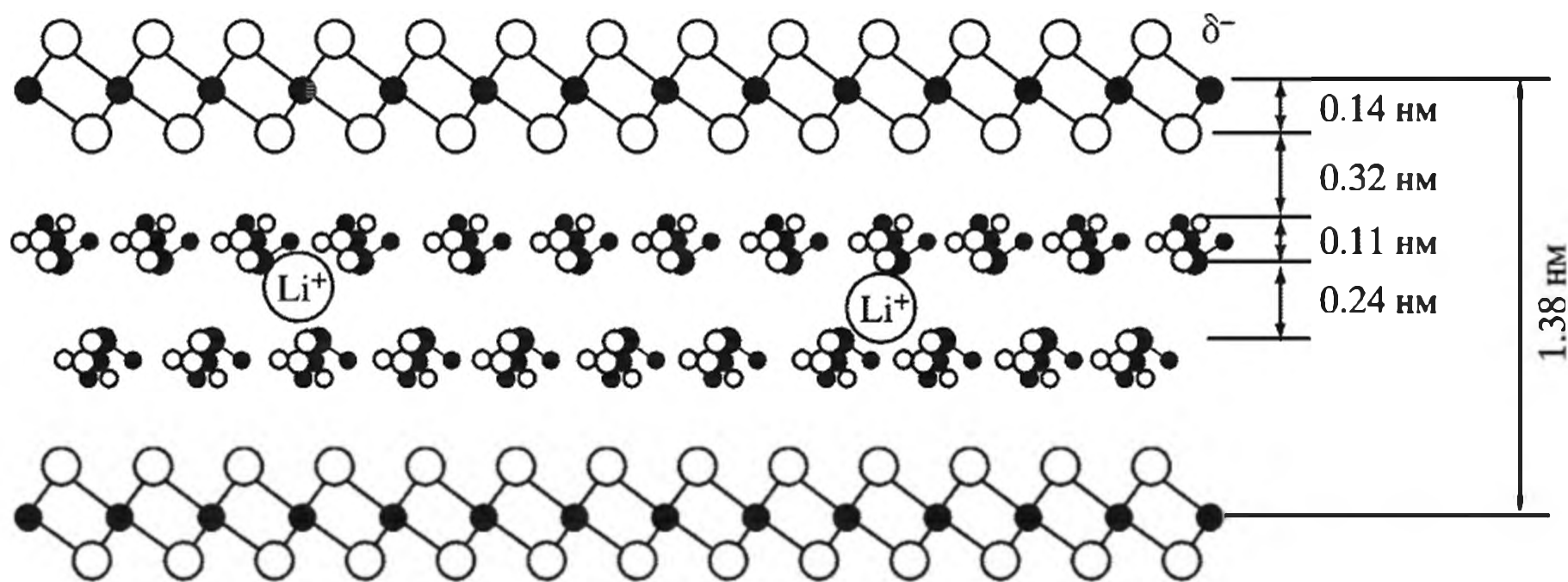


Рис. 4.29. Структура ПЭО, интеркалированного в силикат

l – межслойный силикат

a



б

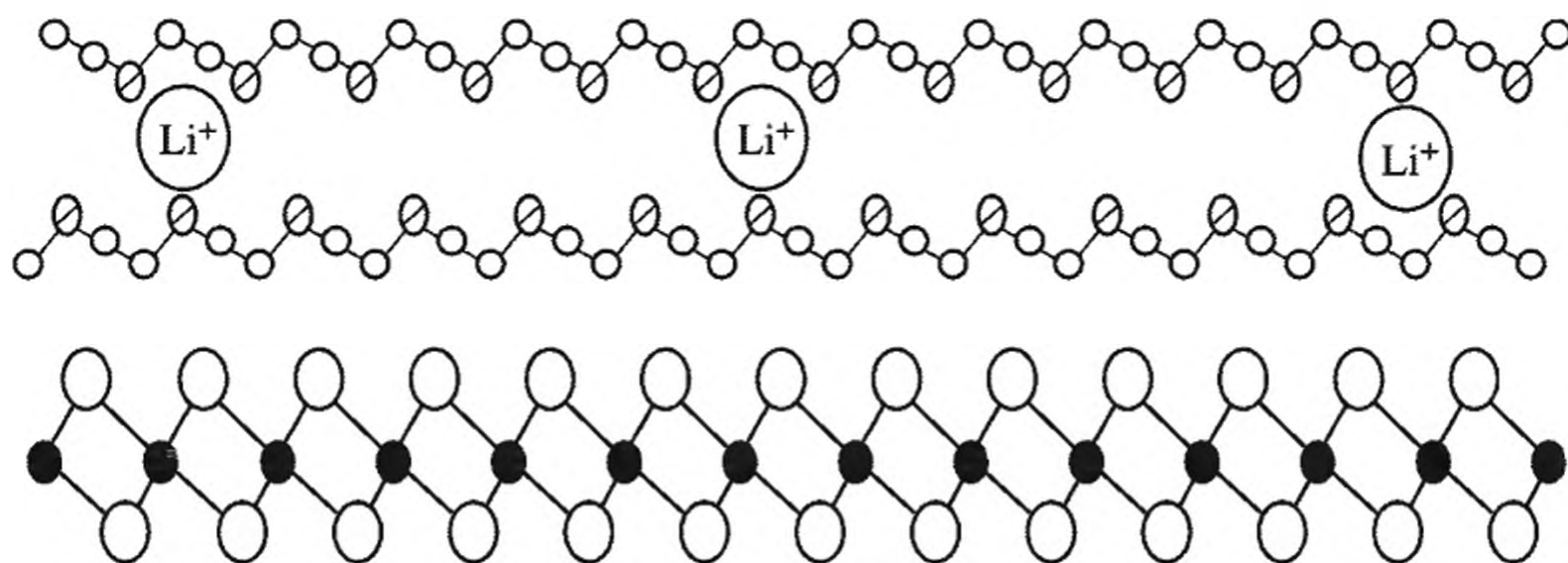


Рис. 4.30. Структурная модель $\text{Li}_x(\text{PEO})_y\text{RuCl}_3$ (а) и карта его одномерной полости (б) (вид параллельно осям)

тем не менее достаточно изучены и другие катионы. В последние 10 лет интенсивнее других исследуются ПЭО/ Zn солевые системы. Выделены и охарактеризованы соединения, включающие различное число звеньев ПЭО: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{ZnBr}_2$ ($n = 6, 8, 15$). Локальное окружение макрокомплексов оказывает существенное влияние на свойства полимерных электролитов, что продемонстрировано на примерах систем $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n[(\text{ZnBr}_2)_{1-x}(\text{LiBr})_x]$ ($n = 20, x = 0 - 0.5$) [207].

Как и в других рассмотренных выше случаях, катион может интеркалироваться как по методу ионного обмена, так и восстановительным путем, тогда как нейтральные полярные молекулы – только через обмен с молекулами растворителя. Для водорастворимых полимеров ПЭО, ПВП, ПЭИ используется метод инкапсулированного высаживания из раствора. Уже отмечались высокие интеркаляционные свойства $\alpha\text{-RuCl}_3$, обладающего ламеллярной структурой. В инертной атмосфере при взаимодействии $\alpha\text{-RuCl}_3$ с LiBH_4 получен Li_xRuCl_3 ($x \approx 0.2$), который, в свою очередь, образовывал интеркаляционные соединения с этими полимерами типа $\text{Li}_x(\text{PEO})_y\text{RuCl}_3$ (рис. 4.30). Такие продукты обладают ионной проводимостью, сопоставимой с лучшими полимерными электролитами [171].

По сравнению с расплавом *in situ* интеркаляционная полимеризация приводит к гомогенным дисперсиям и сопровождается более значительным

улучшением свойств [113]. Однако поскольку интеркаляция некоторых полимеров имеет особые черты (например, требует их растворимости), она изучена лишь для сравнительно немногих полимеров в отличие от более общего расплавного метода.

4.4.2. Интеркаляционные композиты, получаемые из расплавов полимеров

Этот метод представляет собой прямое смешение расплава полимера с органосиликатом под действием сдвиговых нагрузок при температурах выше температуры расплава матрицы. Эксфолиация слоистых силикатов или минералов в ходе смешения с полимером, когда оба компонента (полимер и неорганический материал) в межфазном слое подвергаются термомеханическому напряжению, индуцированному переработкой, вместе с разделением наполнителя на наночастицы, которые равномерно распределены и образуют наноструктурированную систему, существенно улучшают свойства композитов.

Такой препаративный метод, называемый также реакторным смешением, очень удобен и используется для различных типов полимеров (как неполярных – ПЭ, ПП, ПС, натуральный каучук, так и полярных – ПА, полилактановые кислоты и др.); для его осуществления может быть использовано прессование, инъекционное формование, экструзия, что сокращает время получения и стоимость материалов; процесс отличается экологической чистотой [208–219]. Эксперименты на полимер/силикатных гибридных материалах демонстрируют, что интеркаляция полимерных цепей приводит к 25%-ному увеличению пространства между силикатными слоями. Величина этого увеличения, соответствующая радиусу инерции расплавленного полимера, предполагает плоскую конформацию цепей в галереях. Невозмущенный радиус инерции в расплаве рассчитывается из уравнения $R = u(N/6)^{1/2}$, где u – длина сегмента полистирольной цепи, основанная на степени его полимеризации N (u оценен равным 5 Å из табличных значений [220]).

Теоретическим исследованиям интеркаляции в расплаве уделяется существенное внимание. Так, применены методы молекулярной динамики (модель упругих шаров) для расчета промотирования образования интеркалятов и эксфолиатов в нанокompозитном материале. Учитывается влияние многих факторов, важнейшими из которых являются температура, структура полимерных и сополимерных цепей, включая и функционализацию концевых звеньев, состав и степень взаимодействия полимер-силикатных слоев [221].

Уже отмечалась промышленная значимость этого распространенного многостороннего способа интеркаляции как экологически предпочтительного и технически легко реализуемого. Отметим еще, что интеркаляционная техника часто дополняется стимулирующими энергетическими воздействиями, например ультразвуком (рис. 4.31). Интеркаляция ПС из расплава в органоглины контролируется массопереносом в первичные частицы силиката и специфически не лимитируется диффузией полимерных цепей в пространстве силикатной галереи. Энергия активации формирования гибрида аналогична энергии активации самодиффузии ПС в блочном расплаве. Динамические процессы формирования гибридов на основе неполярных нанокompозитов

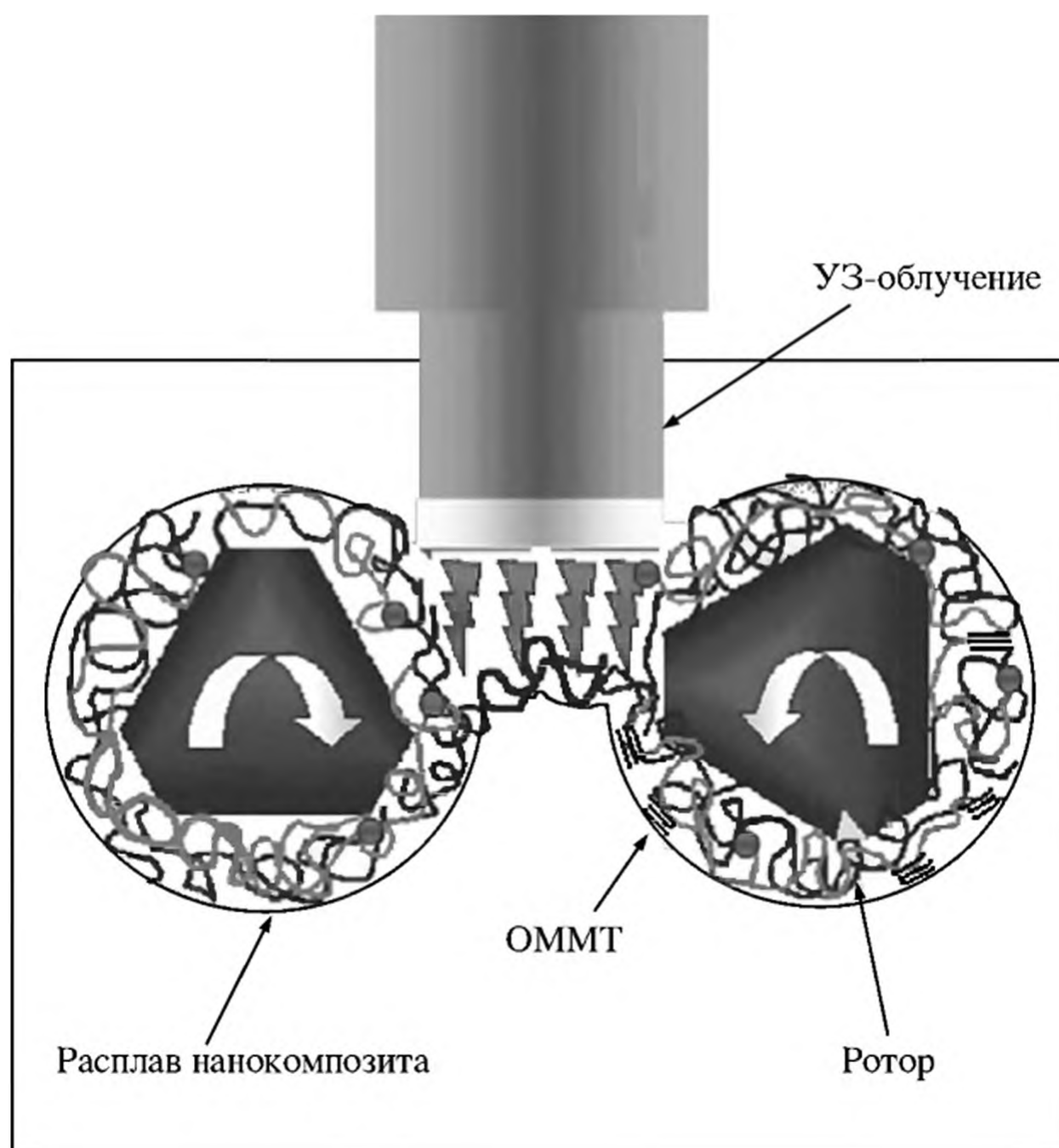


Рис. 4.31. Схема смешения в расплаве, активированном высокоинтенсивным (20 КГц) ультразвуковым излучением

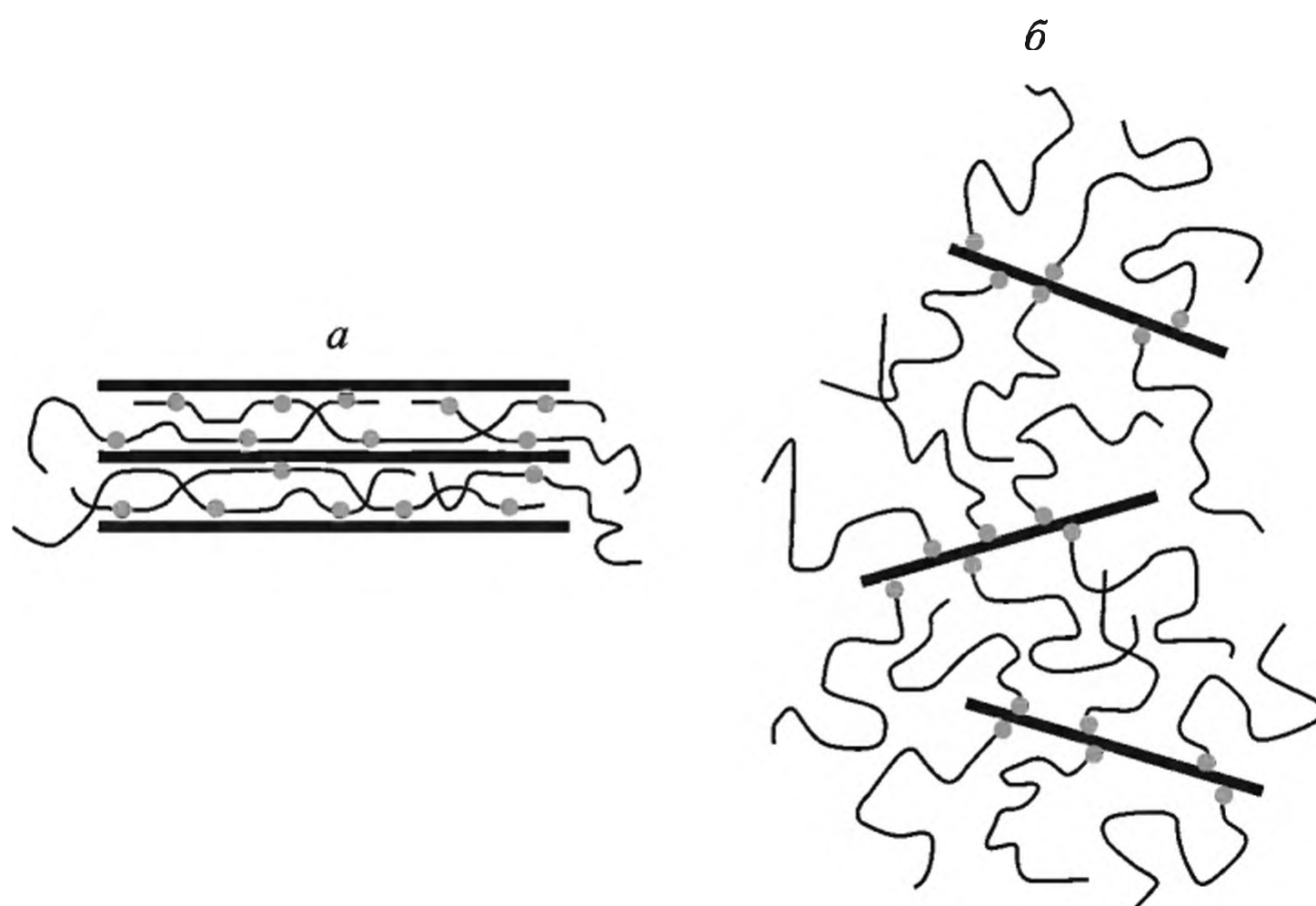


Рис. 4.32. Молекулярная структура полиолефинов с концевыми функциональными группами (а) и функционализированных ПО в боковой цепи между слоями (б) и морфология соответствующих нанокompозитов

полимер/органоглина изучались с использованием реологических методов [99].

В противоположность этому ПП, функционализированный в боковые цепи или блок-сополимеры, имеет многочисленные контакты с каждой из поверхностей силиката, что способствует не только выравниванию полимерных цепей относительно поверхности силиката, но и образованию последовательных мостиков между его пластинами [222], промотирующими интеркаляционные структуры (рис. 4.32).

4.4.3. Наноккомпозиты на основе неполярных термопластов, получаемые реакторным смешением

Поскольку эта область исследований развивается очень интенсивно, здесь мы лишь кратко проанализируем наиболее распространенные и характерные, на наш взгляд, варианты и закономерности. В расплаве полимеров (ПЭНП, ПЭВП, СЭП, ЛПЭНП, ПП, ПС и др.) готовят композиты полимер/глина, в том числе в шнеке, экструдере, в ходе образования полимерных волокон [187, 223–230]. Для повышения дисперсности наноглины в неполярном полимере в расплаве используют химическую модификацию не только силикатов, но и полимеров, а также введение дополнительного компатибилизатора. В случае ПЭ со статистически распределенными или концевыми диметиламмонийхлоридными группами или ПЭ-блок-ПМАК показано [231, 232], что одной концевой аммонийной группы, вероятно, недостаточно для изменения структуры даже органофильной глины в противоположность системам с ПП. Лучшие результаты получены с ПЭ, имеющим более чем одну аммонийную группу в боковой цепи, а также при увеличении концентрации ПЭ-блок-ПММА [125].

В расплав также вводят различные добавки, модифицирующие полимер и повышающие совместимость ингредиентов, наиболее распространен малеиновый ангидрид (МА) как компатибилизатор, однако чаще его вводят в расплав ПП в составе ПП-*nr*-МА, такие композиты обозначают ПП–МА/ОММТ или ПП/ПП-*nr*-МА–ММТ. В галерею силиката (шириной 2–3 нм) внедряется одна или несколько вытянутых цепей ПП–МА. Они одновременно изменяют реологию расплава, межчастичную структуру и химию гибридных материалов. Композиты ПО–МА–ММТ обладают улучшенными механическими и барьерными свойствами, термической стабильностью, огнестойкостью, защитой от коррозии, способствуют неизотермической кристаллизации и т.д. [234–248]. Детально свойства ПО, индуцированные интеркаляционным методом, проанализированы в недавнем обзоре [119].

Силикатные слои длиной около 150 нм и толщиной около 4 нм тонко диспергируются в ПП–МА-матрице, при этом иерархическая структура интеркалированного ПП–МА коррелирует с размером частиц глины (30–50 нм), что сопоставимо с радиусом инерции вращения макромолекул. Кристаллизующиеся ламели имеют толщину 7–15 нм; они могут формировать сферолитную текстуру [249] с диаметром частиц 10 мкм (рис. 4.33). Частицы глины действуют как нуклеирующие агенты-зародышеобразователи для матрицы ПП–МА (как это обнаружено при кристаллизации ПП в присутствии углеродных нанотрубок [250]). Кристаллизация полимеров – один из эффективных методов контроля над протяженностью интеркалированной полимерной цепи

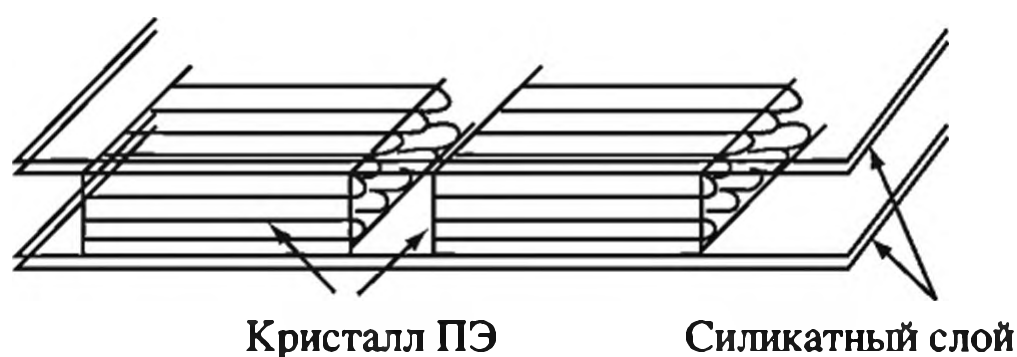


Рис. 4.33. Схема структуры кристаллов ПЭ, интеркалированных между слоями ММТ

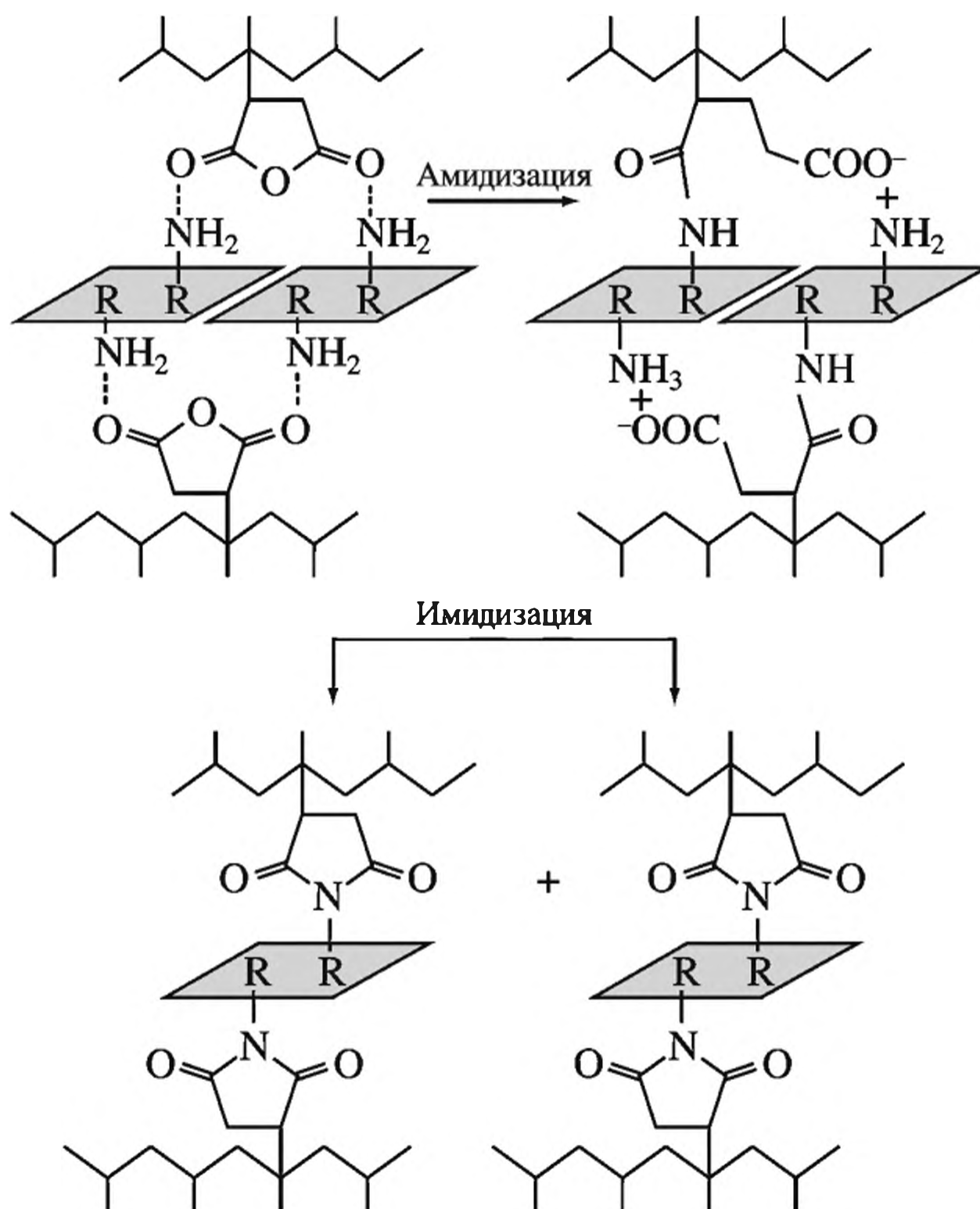


Рис. 4.34. Схема наноструктурированной архитектуры in situ в системах ПП/ПП-нр-МА-ОММТ

в силикатной галерее. Полагают, что поскольку межслоевое пространство лимитировано 2–3 нм, кристаллизация затруднена, однако можно ожидать, что теплота способствует диффузии и ориентации полимера внутри галереи силиката [251].

Предложен одностадийный метод приготовления нанокомпозитов на основе изотактического ПП или его олигомера и органо модифицированного (додециламином) ММТ с использованием в качестве компатибилизатора 0.15–1.22 мол. % МА (прививка в двухшнековом экструдере, инициированная пероксидом дикумила): *изо*-ПП служил матричным полимером, олиго(*изо*-ПП-нр-МА) – реакционноспособный компатибилизатор и додециламин – модификатор поверхности ММТ. В условиях экструзии проис-

ходит контролируемая деструкция *изо*-ПП и прививка звеньев МА к цепям *изо*-ПП в расплаве. При этом образуется наноструктурированная морфология ПП/олиго(ПП-*нр*-МА)/органо-ММТ через возникновение водородных связей и последующих реакций амидизации/имидазации с участием ангидридных циклов эксфолированного *изо*-ПП и модифицирующего ОММТ алкиламина (рис. 4.34). В случае, если интеркаляция улучшается, полная эксфолиация нанокомпозита может и не достигаться [252–255].

Использование в качестве компатибилизатора и модифицирующего агента привитого МА дало хорошие результаты в интеркаляции и эксфолиации, однако высокая концентрация МА приводит к фазовому разделению, что уменьшает достижение хороших механических свойств композитов [256]. Поэтому предпринимаются многочисленные попытки уменьшения концентрации МА за счет использования других способствующих интеркаляции молекул (вторичные интеркалированные молекулы) [257–259]. Сравнительно часто вводят добавки ПВА или его сополимеров [256, 260–264].

Степень дисперсности силиката зависит от характера матрицы и интеркалянта. ММТ, модифицированный октадециламмонием, в этилен-винилацетатных (ЭВА) матрицах коллапсирует в результате сильного увеличения межслоевого пространства [262]. К хорошим результатам приводит также соинтеркаляция различных компонентов в базальное пространство силикатов. Так, смешением в расплаве получены композиты (рис. 4.35), включающие ПП, ПП-*нр*-МА, длинноцепочечный амид АМ (докозановой C_{21} , непредельной эруковой C_{22} кислот) и ОММТ в соотношениях 95.5:2:0.5:2 [265]. Действительно, такой амид увеличивает межплоскостное расстояние, однако без ПП-*нр*-МА трудно достичь гомогенной дисперсии силиката при эксфолиации. Двойная система ПП-*нр*-МА и АМ улучшает свойства получаемых композитов, в частности их термостабильность. В то же время ММТ, модифицированные аммонийными катионами, включающими звенья карбоновых кислот, не подходят для формирования таких композитов [266].

Анализ свойств нанокомпозитов ПЭ/ПЭ-*нр*-МА-ОММТ, полученных растворным (диметилбензол, 130 °С) и расплавленным методами, показал [194], что интеркаляционный эффект проявляется в улучшении структуры нанокомпозита и его физико-механических свойств с повышением содержания ПЭ-*нр*-МА и увеличением длины цепи модифицирующего аммонийного катиона (матрица ПЭВП). Степень кристалличности композита и толщина формирующихся кристаллитов уменьшаются с повышением содержания ПЭ-*нр*-МА, размер кристаллитов, образующихся в растворном методе, намного меньше, чем при прямой интеркаляции из расплава (табл. 4.4). Из этого сделано заключение, что ОММТ и ПЭ-*нр*-МА являются гетерогенными нуклеаторами кристаллизации ПЭ из расплава, максимальное значение предела прочности на разрыв (23.3 МПа) достигается при содержании ПЭ-*нр*-МА 6 мас. %, ударная вязкость увеличивается с повышением доли ПЭ-*нр*-МА до 9 мас. %, составляя 122.2 Дж/м². Введение третьего полярного компонента используется для достижения лучшей диспергируемости ММТ в нанокомпозитах [254, 267–270].

В органоимодифицированный ММТ вводили ДАИК, затем проводили интеркаляцию ПС из расплава. Некоторое увеличение межплоскостного расстояния может быть связано с экзотермическим процессом разложения

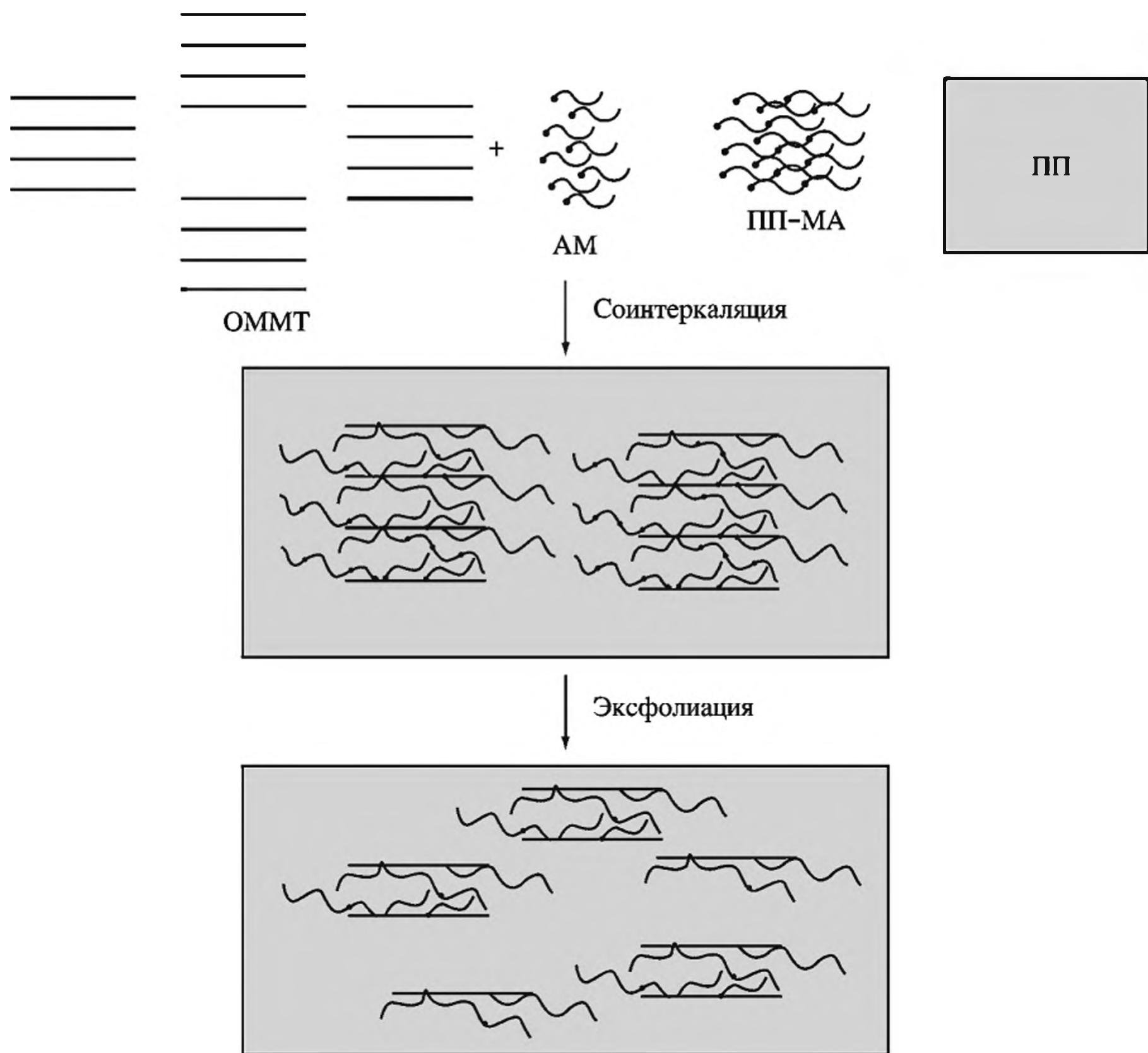


Рис. 4.35. Схема образования нанокompозита соинтеркаляцией ПП–МА и АМ

инициатора и образованием свободного объема за счет выделяющегося азота, что способствует ускорению эксфолиации [272]. Экструзия полимера с агрегированным силикатом (рис. 4.36, А) сопровождается промежуточным образованием агломерата полимерных цепей с потенциальными интеркаляционными местами (рис. 4.36, Б). Низкотемпературный отжиг в короткий

Таблица 4.4. Сопоставительный анализ базального пространства при формировании эсфолиированного нанокompозита ММТ–органосиликат* различными методами [271]

OMMT, мас. %	In situ полимеризация		Интеркаляция из расплава		Метод дозированного введения компонентов	
	$2\Theta^\circ$	d_{001} , нм	$2\Theta^\circ$	d_{001} , нм	$2\Theta^\circ$	d_{001} , нм
0.73	2.43	3.63	2.65	3.30	2.72	3.25
1.60	2.40	3.68	2.65	3.30	2.74	3.24
2.40	2.69	3.28	2.64	3.32	2.65	3.30
3.36	2.65	3.30	2.60	3.35	2.69	3.28
* Cloisite 15 A, $2\Theta = 2.68^\circ$, $d_{001} = 3.29$ нм.						

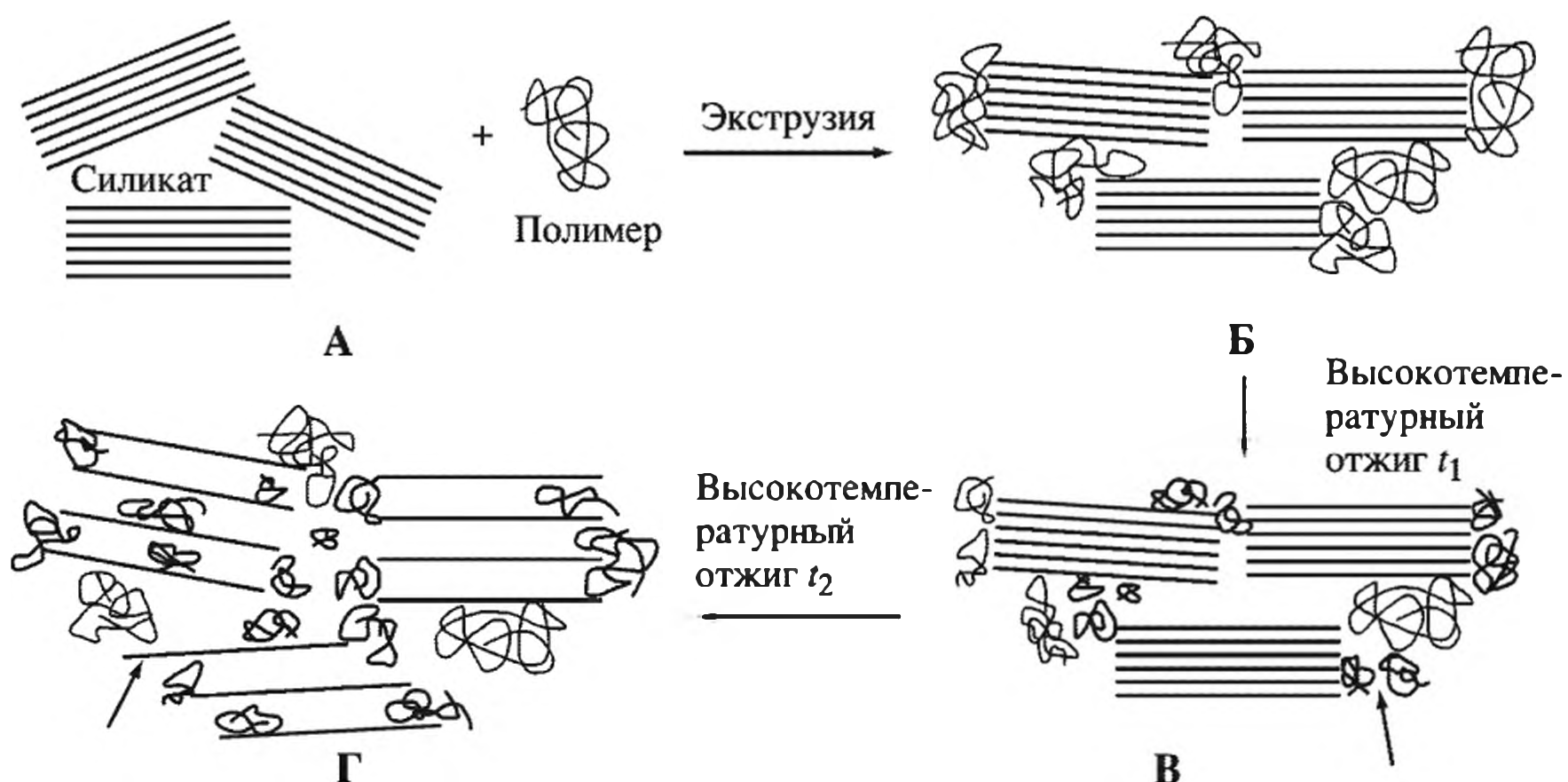


Рис. 4.36. Схема эволюции морфологии нанокомпозита в ходе экструзии и последующего отжига

А–Г – см. в тексте

промежуток времени t_1 или отжиг в инертной атмосфере незначительно изменяют такую структуру (рис. 4.36, В), тогда как длительный высокотемпературный отжиг t_2 или отжиг в присутствии O_2 сопровождаются разрывом цепей и образованием мостиковых структур с последующей диффузией коротких цепей в слои (показано стрелкой). С течением времени короткие цепи ПС, генерированные разрывами цепей, внедряются в межслоевое пространство и разрушают пластинки; последние раздвигаются (рис. 4.36, Г, показано стрелкой). Итоговая молекулярная масса такого ПС составляет до 30 000 (исходная $M_w = 330\,000$). Проведены расчеты и теоретическое обоснование таких процессов (см., например, [273]). Эти результаты подтверждают известный факт, что диффузия длинноцепочечных цепей ПС в силикатную галерею затруднена в большей степени, чем короткоцепочечных. Двухшнековая экструзия высокомолекулярного ПС и органомодифицированного силиката с оптимизацией профиля шнека компенсирует [274, 275] диффузионные трудности, требующие статического отжига при высокой температуре [276, 277].

4.4.4. Композиты, формируемые в расплаве полярных матриц

Возможность интеркаляции полярных полимеров между силикатными слоями определяется суммарной энтальпией интеркаляции, включающей неблагоприятное взаимодействие полимера с алифатическими цепями модифицирующего агента и благоприятное полярное взаимодействие полимера с силикатными слоями [278]. Другими словами, понижение энтропии при внедрении макромолекул в межслоевое пространство компенсируется повышением конформационной свободы алкильных радикалов модификатора при раздвижении силикатных слоев или расплава полимера с минералом. Раздвижка слоев, особенно эксфолиация, зависят от их расположения, пред-

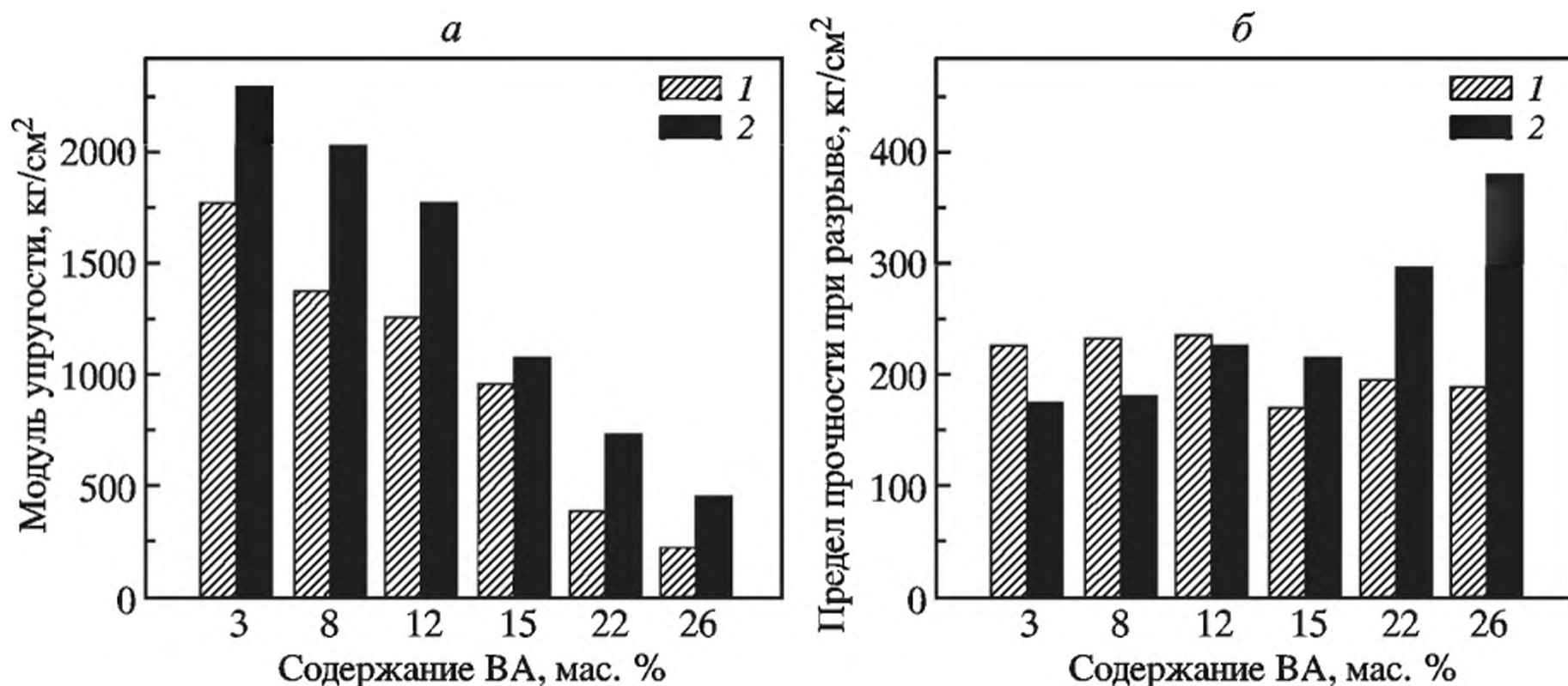


Рис. 4.37. Зависимость модуля упругости (а) и предела прочности при разрыве (б) от содержания винилацетата в композитах

1 – ЭВА/ММТ; 2 – ЭВА/ММТ/ПЭМА (ПЭМА содержал 10 мас.% МА)

почтительного взаимодействия между полимером и поверхностью силиката и дальнейшего понижения энергии системы.

Сополимер ЭВА с различным количеством полярных групп, регулируемым его составом, в расплаве интеркалирован в ОММТ. На интеркаляционно/эксфолиационное поведение сополимера, а также на его свойства оказывает влияние содержание ВА звеньев и концентрация МА, привитого к ПЭВП. Диспергируемость ММТ и его эксфолиация улучшаются с повышением содержания ПЭВП–МА при снижении привитого МА, а также с повышением содержания винилацетата, что, вероятно, связано с эффектом синергизма полярных групп. При этом добавка ПЭВА–МА повышает модуль упругости (рис. 4.37).

Одним из замечательных и хорошо изученных свойств нанокompозитов такого типа является проявление пламязамедляющей способности⁵ (см., например [247, 279, 280]). Деацетилирование сополимера ЭВА в нанокompозите происходит при более низкой температуре, чем для исходного полимера, что может быть вызвано каталитическим действием сильнокислотных центров на термическое разложение модифицированного силиката, например по механизму гоффмановского элиминирования или S_{N2} нуклеофильного замещения при температуре ниже 155 °С, что вызывает кислотную активацию ОММТ [281, 282] и также влияет на воспламеняемость нанокompозита (рис. 4.38). Основное снижение проницаемости возникает из-за удлинения фактических диффузионных путей газов, испытывающих перемещение в присутствии наполнителя – слоистых силикатов, листообразная морфология которых приводит к максимизации длины такого пути. Фактор извилистости (τ)

⁵ В качестве добавок – замедлителей горения, в композиты иногда дополнительно вводят 0.5 мас. % цикло[динсопентил(диаллил)]пирофосфат динсопентил(цирконата) (коммерческое название KZTPP1, “Rohm and Haas Co”, Филадельфия, США) или “Tamol 20011” (гидрофобный высокоэффективный пигмент-дисперсант – кислотный сополимер на основе акриловой кислоты), которые предотвращают агломерацию силикатов.

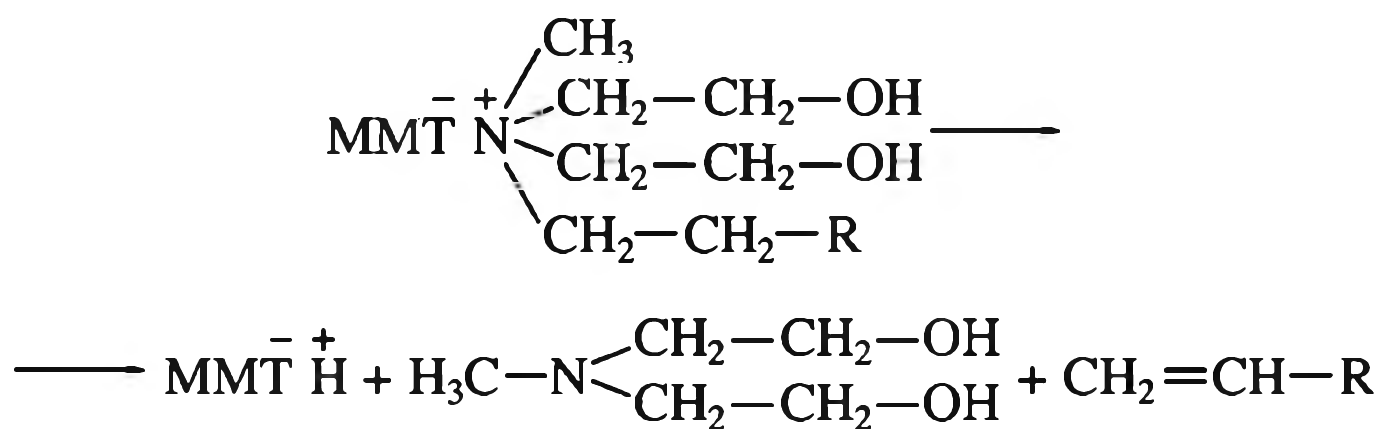


Рис. 4.38. Схема разложения аммонийной соли ОММТ с образованием олефина, амина и протонированного силиката

определяется как отношение фактического расстояния (d'), которое должен пересечь пенетрат, к самому короткому расстоянию (d), соответствующему дистанции без слоистого силиката (L , W и Φ – длина, ширина и объемная доля таких пластин соответственно):

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \left(\frac{L}{2W} \right) \Phi. \quad (4.7)$$

Как правило $W \sim 1$ нм, $L = 50-1000$ нм, $\Phi = 0.05$.

Влияние извилистости на проницаемость выражается как

$$P_s/P_p = (1 - \Phi)\tau, \quad (4.8)$$

где P_s и P_p – проницаемости пенетранта в нанокompозите и в чистой матрице соответственно. Эти представления наглядно демонстрируются на рис. 4.39 [283]. Разумеется, пониженная горючесть обусловлена многими факторами; один из основных – формирование в ходе горения барьерного карбонизованного слоя на поверхности разрушаемого композита [284].

В промышленных условиях используют также производство концентратов модифицированных глин (masterbatches), с помощью которых легче осуществить контроль над диспергированием органосиликатов в расплаве компонентов. Более того, комбинированием наноглин как усиливающих агентов полимерного композита с нанонаполнителями типа углеродных нанотрубок могут быть получены мультифункциональные материалы с улучшенными механическими, термическими и электрическими свойствами.

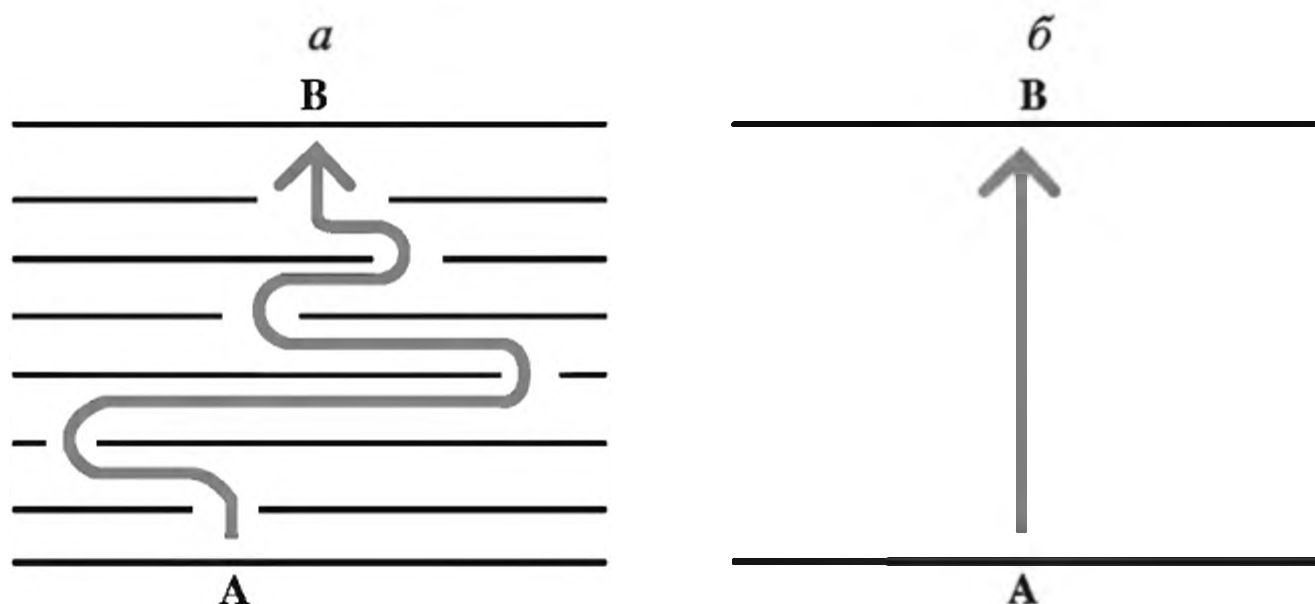


Рис. 4.39. Схематичное представление газовых путей в нанокompозите (путь пенетрата d') (a) и в чистом полимере (путь пенетрата d) (б)

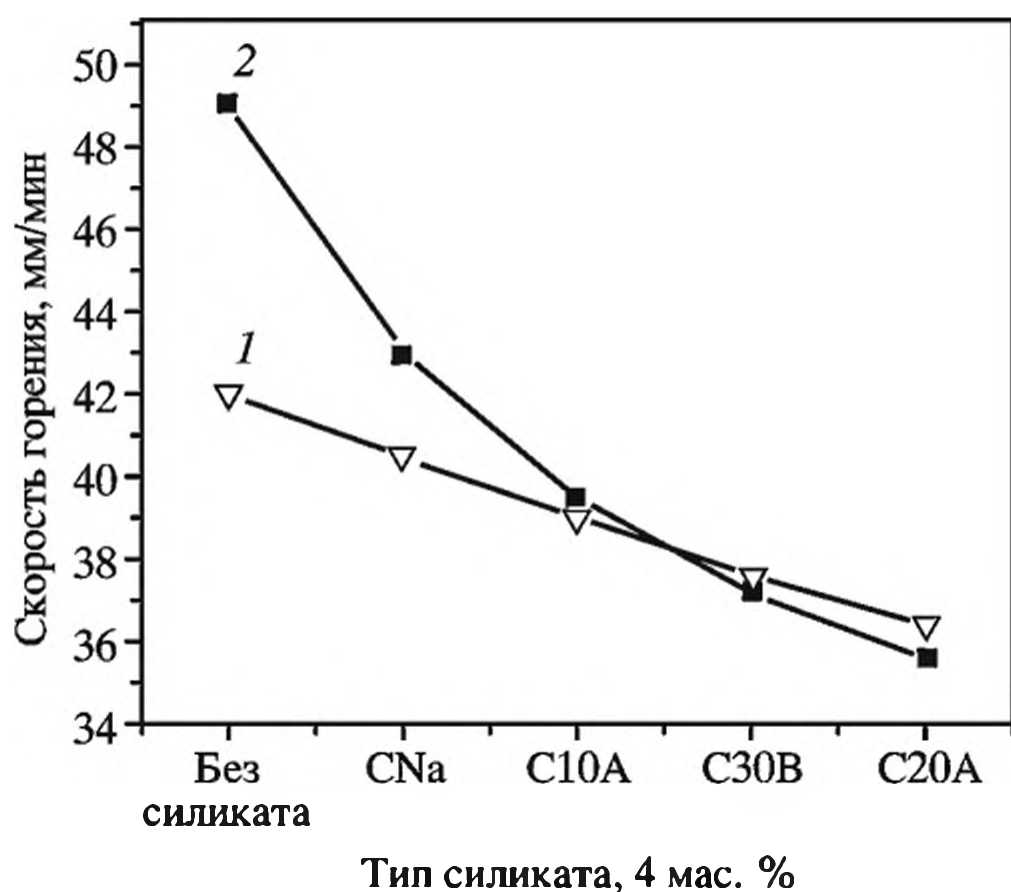
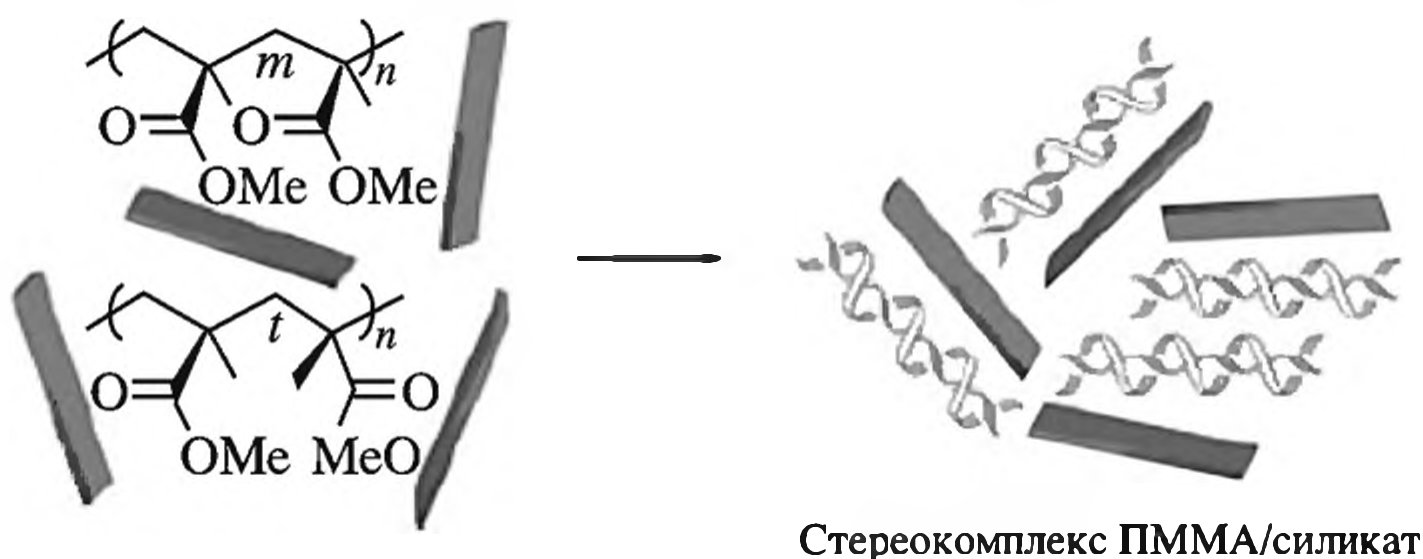


Рис. 4.40. Изменение скорости горения нанокompозитов на основе АБС пластиков с высоким (1) и низким (2) содержанием АН для ОММТ с различным типом модификатора Cloisite (содержание ОММТ – 4 мас.%)

Рис. 4.41. Иллюстрация образования нанокompозита спиральный изо-/синдиотактический стереокompлекс ПММА/силикат (модификатор – тетраалкилдиталлоу аммоний (В34))



Лучшими показателями по термической стабильности и замедлению горения обладают Cloisites 20A [285] (снижение скорости горения пластика – 27 и 13% для высокого и низкого содержания АН соответственно и Cloisites 30B (24 и 11% соответственно) (рис. 4.40).

Выделим еще некоторые моменты. Интеркаляция синдио- и изотактического ПММА из расплава в органомодифицированный бентонит [44] увеличивает *d*-базальтное пространство на 25% и улучшает физико-механические свойства [164, 286, 287]: происходит ассоциация полимерных цепей с модифицирующим катионом (рис. 4.41), увеличивается термическая стабильность композита по сравнению с исходным полимером, повышается T_g полимеров [160, 288].

Сопоставляли свойства растворного (из толуола) и расплавного интеркалированных композитов на основе смесей поли(этилен-со-винилацетат) (15% ВА)/натуральный каучук (0–10 мас. частей на 100 частей смеси) /ОММТ. Композиты, полученные растворным смешением, проявляют более высокий предел прочности при разрыве (рис. 4.42) и термическую устойчивость благодаря лучшей диспергируемости ОММТ в полимерной матрице, чем композиты, полученные расплавным методом. В то же время на воспламеняемость нанокompозита способ его приготовления не влияет. Хотя относительное удлинение при разрыве для композита, полученного реакторным смешением,

выше по сравнению с композитом, полученным растворным путем, однако оно уменьшается при увеличении содержания ОММТ [289].

Межфазное взаимодействие в системах расплав силикат – полимер по-разному проявляется для полярных (сополимер этилена с виниловым спиртом (Эт-со-ВС), образующий сильные водородные связи с поверхностью силиката) и менее полярных, с меньшей энергией взаимодействия (сополимер стирол-акрилонитрил (Ст-со-АН)) полимерах. Хотя Эт-со-ВС в большей степени проникает в галерею силиката из-за его гидрофильной природы, эксфолиация происходит легче для системы на основе Ст-со-АН (с менее полярным взаимодействием). Однако механические свойства систем на основе Ст-со-АН более высоки, вероятно, из-за более прочного взаимодействия наночастиц и межфазного слоя полимерной матрицы (рис. 4.43). Интеркалированный Ст-со-АН /ОММТ проявляет более низкий предел прочности при разрыве, чем исходный Ст-со-АН; Эт-со-ВС/ОММТ показывает

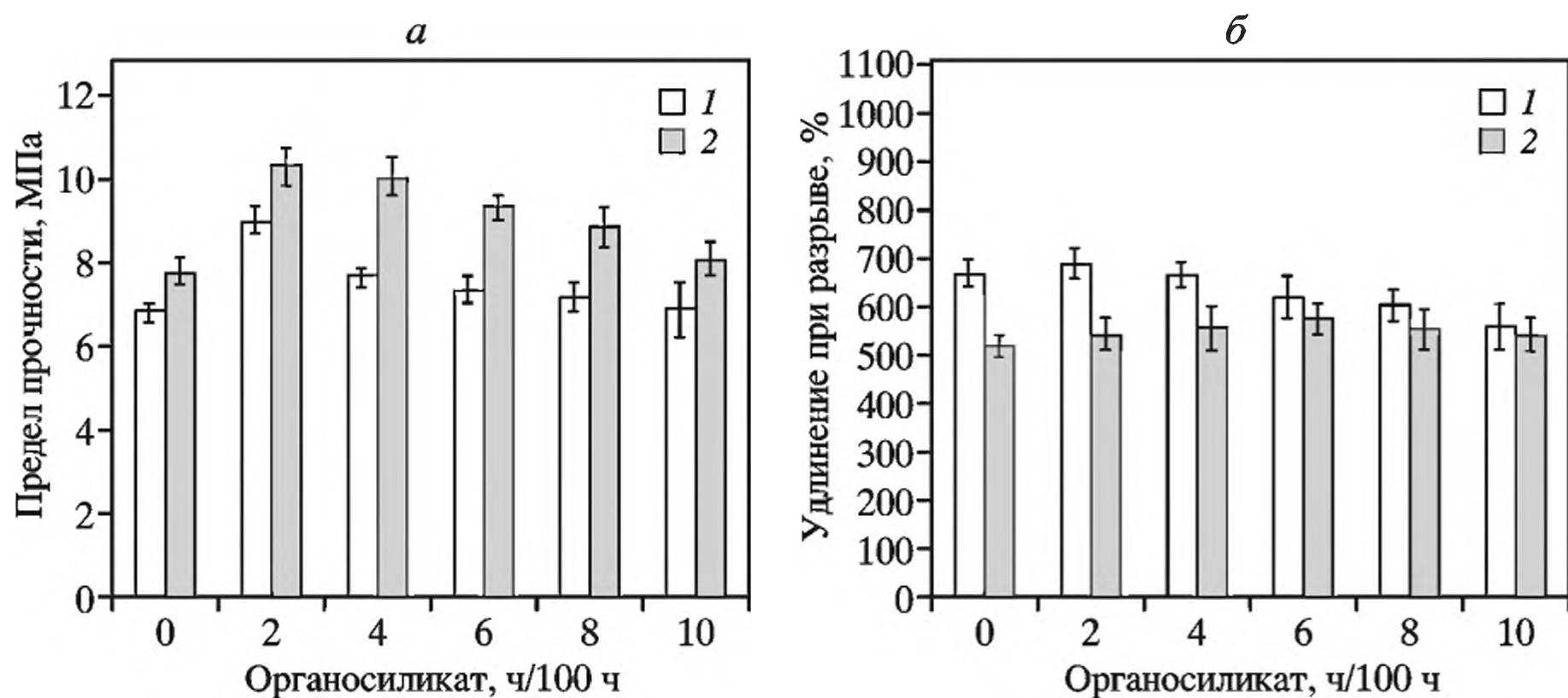


Рис. 4.42. Зависимость предела прочности (а) и удлинения при разрыве (б) композитов поли(этилен-со-винилацетат)/натуральный каучук, полученных расплавленным (1) и растворным (2) методами

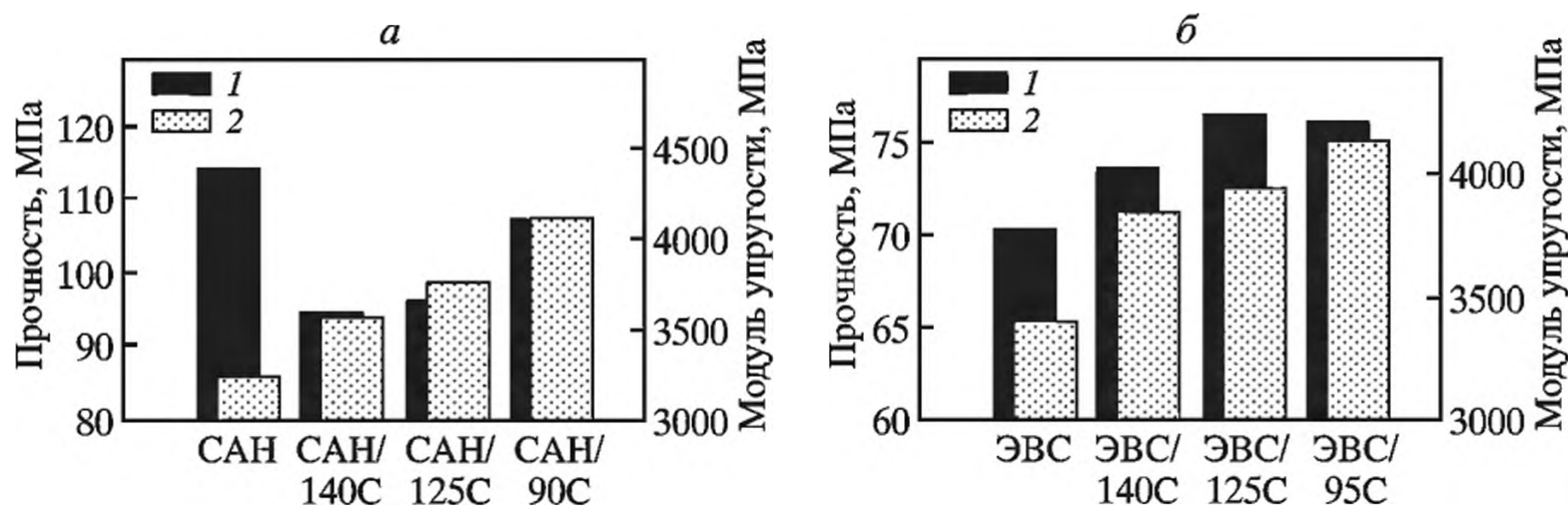


Рис. 4.43. Эластические свойства интеркалированных Ст-со-АН /ОММТ и Эт-со-ВС/ОММТ нанокомпозитов, приготовленных динамической интеркаляцией из расплава

1 – предел прочности при разрыве; 2 – модуль упругости

заметное увеличение предела прочности и модуля, вероятно, из-за повышения межфазной адгезии.

Особо отметим, что функционализированные наноккомпозиты, например гидрогели на основе N-изопропилакриламида, акриловой кислоты, нейтрализованные натрийгидроксидом и ММТ, модифицированного (3-акриламидопропил)триметиламмоний хлоридом, обладают эксфолиационными свойствами как в сухом, так и в набухшем состоянии, в последнем случае получаемые продукты – потенциальные агенты целенаправленной доставки лекарств [290].

4.4.5. Расплавная интеркаляция ПВХ

Широкое распространение метод интеркаляции из расплава получил для получения наноккомпозитов на основе ПВХ (см., например, [291–298]). На практике, кроме полимера и модифицированного силиката, в расплав вводят необходимое количество и других ингредиентов, включая стабилизаторы (стеарат кальция, оловоорганические соединения, например ди-*n*-октил бис(изооктилтиогликолят)олова), пластификаторы (диоктилфталат) и др. Сопоставлены два метода получения гибридных наноккомпозитов: интеркаляция из расплава ПВХ и *in situ* интеркаляционная полимеризация винилхлорида. В случае полимеризации в межслоевом пространстве ни тип силиката, ни природа используемого аммонийного катиона не влияют на морфологию формирующегося наноккомпозита в отличие от приготовленного интеркаляцией из расплава. Когда полярность силиката и полимера близки, силикатные слои хорошо диспергированы в матрице. Наноккомпозиты на основе ПВХ и слоистого силиката (5 мас. % бентонита) приготовлены экструзией с последующим вальцеванием [299]. В качестве замедлителей горения в композиты вводили 0.5 мас. % добавок KZTRP1 или Tamol 2001, предотвращающие агломерацию силикатов. Композит ПВХ-бентонит-KZTRP – анизотропный, что предполагает вынужденное течение с ориентацией наночастиц в направлении 001, другими словами, макромолекулы интеркалированы в частицах силиката. В наноккомпозите ПВХ-бентонит-Tamol 2001 наблюдалась лишь незначительная изотропия, указывающая на эксфолиацию

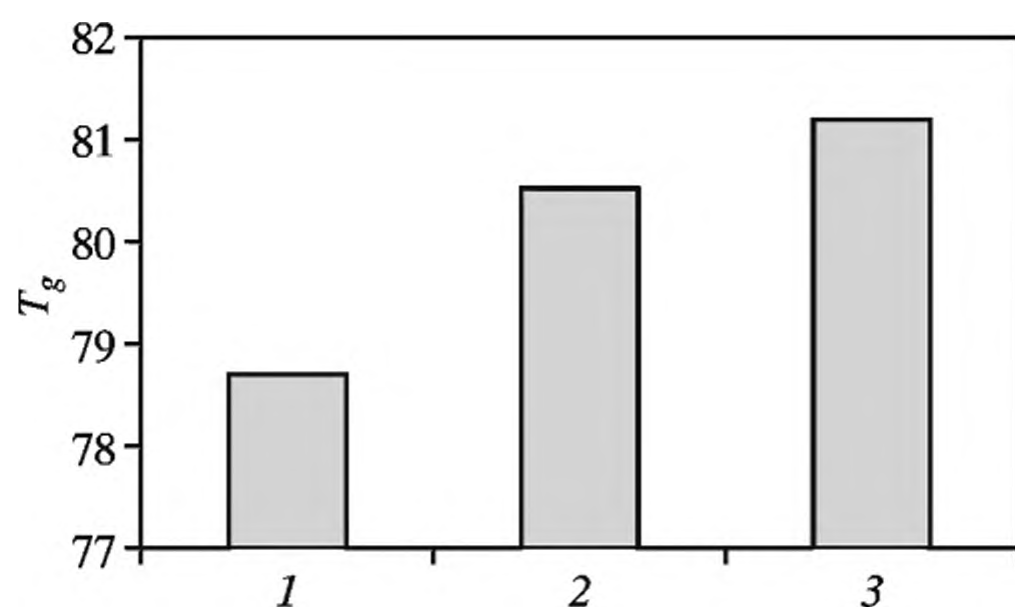


Рис. 4.44. Зависимость T_g ПВХ композитов от их состава

1–3 – см. в тексте

силиката. Температура стеклования ПВХ и наноккомпозитов на его основе увеличивалась в ряду ПВХ (1) < KZTRP (2) < Tamol 2001 (3) (рис. 4.44). В такой же последовательности изменялись механический модуль и энергия активации. Эти результаты свидетельствуют о том, что даже небольшие добавки наносиликата существенно влияют на микроструктуру экструдированного композита и на релаксацию полимерных цепей.

4.4.6. Наноккомпозиты ПЭО–силикат, получаемые расплавленным методом

И все же один из наиболее изученных способов получения полимеров прямой интеркаляции – внедрение ПЭО в слои плоских силикатов типа слюды взаимодействием расплавленного полимера с Na^+ - или NH_4^+ -обменной решеткой “хозяина” [80, 300–303].

Интеркаляция расплава ПЭО в слоистые силикаты – одностадийный процесс в том случае, если межслоевое расстояние в них не менее 0.8 нм (согласно спиральной структуре молекула ПЭО имеет в диаметре 0.8 нм по оси, перпендикулярной к направлению) и используется низкая концентрация ПЭО. В системе ПЭО/ММТ–В34 межслоевое пространство увеличивается на 0.68 нм; скорее всего, интеркалированная макромолекула ПЭО имеет слегка искаженную и несколько вытянутую спиральную конфигурацию. Такой допированный гибридный наноккомпозит обладает электрической проводимостью ионного типа: проводимость ПЭО/ Li^+ -ММТ (40 мас. % ПЭО) – $1.6 \cdot 10^{-6}$ См/м при 30 °С, энергия активации – 11.7 кДж/моль. Стабильность полимерного электролита зависит от добавок керамики, размеров ее зерен, соотношения полимер/литий; при этом наблюдается синергизм проводимости между силикатом и полимером. Общая формула интеркалята ПЭО в слоистом силикате магадиите, получаемом как из раствора в апротонном растворителе, так и из расплава полимера при 155 °С, отвечает составу $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_3$ [304]. Это согласуется со структурой, в которой одному элементу ячейки магадиита соответствуют три оксиэтиленовых звена. Другими словами, межплоскостная область не полностью насыщается оксиэтиленовыми звеньями. В общем случае на интеркаляцию в ММТ–В34 оказывает влияние степень насыщения полимером (ПЭО/ММТ–В34 – 21:79, 10:90), температура и время отжига, молекулярная масса ПЭО. Хотя и имеются сообщения об экстракции полимеров из слоистых наноккомпозитов, однако отсутствуют данные о степени экстракции и о том, только ли полимер при этом экстрагируется (нет уверенности – этот ли полимер присутствует в наноккомпозите), т.е. не сопровождается ли процесс деструкцией. В этой связи выделим сообщение [305] о быстром и количественном методе экстракции ПЭО из композита $\text{K}_x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{M}_{1-x/2}\text{PS}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$). Полимер количественно извлекается при использовании водной соли тетраэтиламмония при обычных условиях. Этот процесс проанализирован детально, выявлены его кинетические эффекты [306]. Интенсивность пика, ответственного за интеркаляцию ПЭО, растет с его концентрацией (рис. 4.45).

Как это уже отмечалось, при интеркаляции ПС кинетика формирования гибрида строго зависит и от молекулярной массы ПЭО: более низкомолекулярный полимер быстрее внедряется в межслоевое пространство, чему способствуют более низкая вязкость расплава и более высокий коэффициент его диффузии. Это подтверждает, что расплав-интеркаляция – процесс массопереноса и зависит от мобильности и скорости диффузии полимерных цепей. Теоретические модели и построения предсказывают, что увеличение длины полимерной цепи приводит к уменьшению совместимости между слоистым силикатом и полимером с тенденцией системы к интеркаляции. Изучение структуры интеркалированных систем на основе полимеров различных

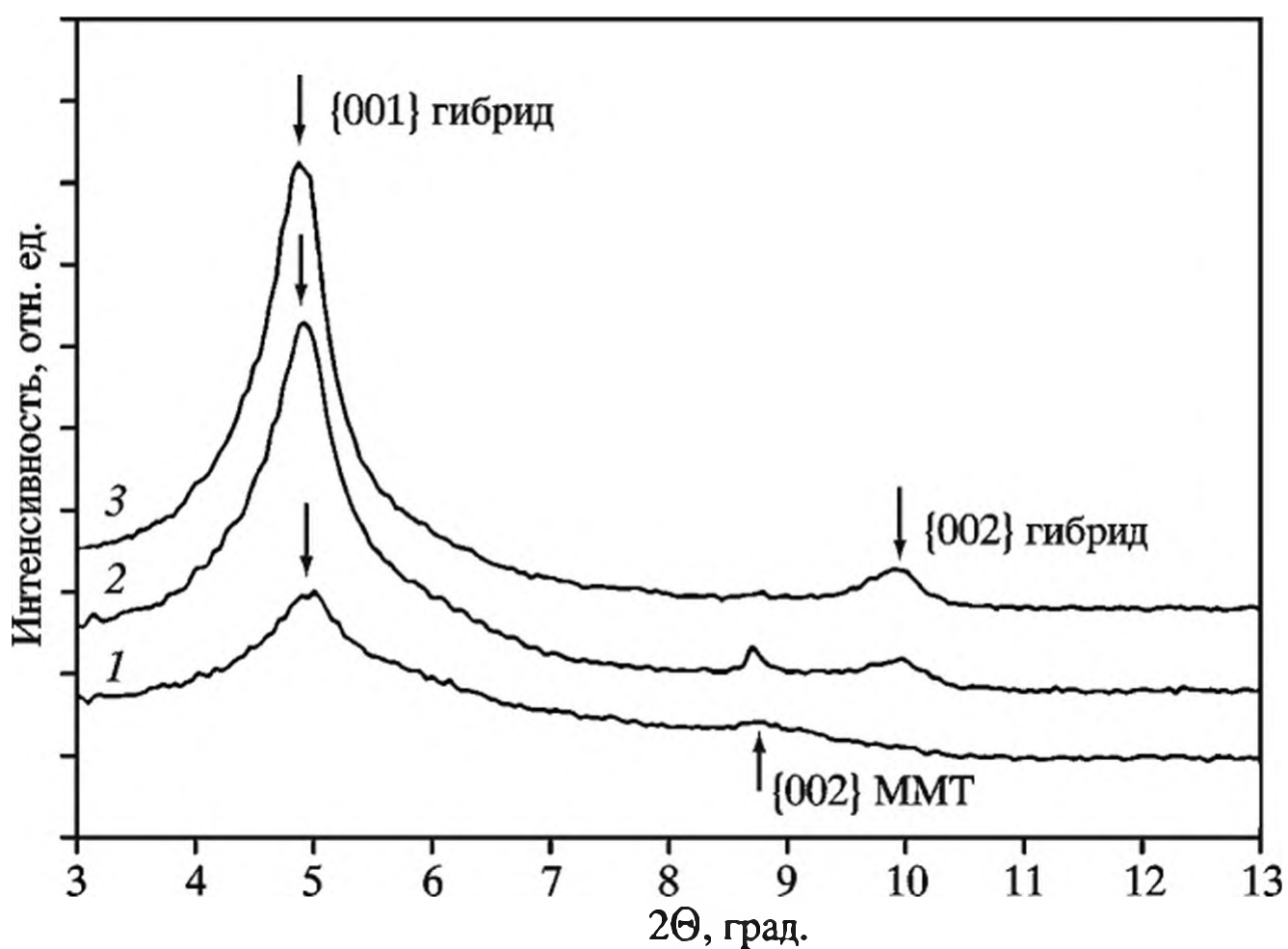


Рис. 4.45. Дифрактограммы композита с различным отношением ПЭО/ММТ: 5:95 (1); 10:90 (2); 15:85 (3)

молекулярных масс свидетельствует, что интеркаляция имеет лишь кинетическую природу и не влияет на структуру конечного продукта.

Интеркаляция из расплава в системе ПЭО–глина (ММТ, гекторит, лапонит) индуцируется не только УЗ, но и микроволновым излучением [307]. На интеркаляционный процесс влияют такие параметры, как время облучения (оптимальное – 10 мин), мощность (525 Вт), количество и соотношение реагентов, их влажность, а также добавки солей. Вместе с тем замечено, что полимер действует как агломерирующий агент, при этом за процессом нужен строгий контроль, так как высокие температуры в локализованной зоне полимер–силикат могут приводить к деструкции ПЭО.

Рассмотрим еще один пример интеркалированных нанокомпозитов на основе ПЭО или ППО как проводящих материалов. Полученные золь-гель методом моноклинные структуры (типа *m*-WO₃) могут химически связываться с полипропиленгликолем, концевые группы которого модифицированы триэтоксисиланом [308], с образованием пленок с сенсорными свойствами. Часто такие системы используют совместно с керамическими наполнителями типа LiAlO₂, Al₂O₃, TiO₂ (10% TiO₂ со средним размером 13 нм или Al₂O₃ с размером 5.8 нм диспергируют в ацетонитриле с LiClO₄ и вводят ПЭО до мольного соотношения LiClO₄:звенья ПЭО 1:8; проводимость таких полимер-неорганических нанокомпозитов составляет 10⁻² См · м⁻¹ при 50°C и 10⁻³ См · м⁻¹ при 30 °C).

4.4.7. Интеркалированные нанокомпозиты, формирующиеся в расплаве полиамидов

Полиамиды и их арамидные разновидности – нанокомпозиты интеркаляционного типа – представляют значительный интерес благодаря своим особым свойствам, таким как способность образовывать всевозможные

покрытия. Они находят применение в качестве конструкционных, пламя-замедляющих и электронных материалов [309–311], что вызывает к ним не только научный, но и промышленный интерес [312, 313]. Свойства традиционной системы поли-ε-капролактама (ПА-6)–ММТ достаточно полно изучены [314–320] и приведены в табл. 4.5 [321].

Таблица 4.5. Некоторые свойства композиций ПА/ММТ

Содержание ММТ, %	Максимальное напряжение, МПа	Максимальная деформация, %	Начальный модуль, МПа	Ударная вязкость, МПа	T_g , °C	Равновесное водопоглощение, %
0.0	35.6	0.131	578.8	3.76	78.0	9.4*
2.0	47.5	0.095	943.4	3.23	83.7	8.6
4.0	50.4	0.085	950.9	2.96	89.1	8.1
6.0	50.5	0.066	1240.7	2.31	90.3	7.6
8.0	48.8	0.064	1125.7	2.04	92.1	7.1
10.0	48.3	0.062	1117.3	2.03	94.9	6.7
12.0	48.1	0.061	1113.1	1.94	97.4	6.1
14.0	47.7	0.059	1082.7	1.71	99.2	5.7
16.0	47.5	0.056	995.4	1.63	105.0	2.1
20.0	47.4	0.051	977.6	1.34	100.0	0.0
* За 168 ч.						

Сравнительно детально выявлены механизм формирования, свойства таких композитов и их зависимость от природы полимерной и силикатной составляющих, во многом понятна их структурная организация [322–338]. Многие свойства полиамидов ухудшаются при адсорбции воды (исходный полимер поглощает 9.4% воды за 168 ч): взаимодействие органической и неорганической фазы уменьшает способность полярных групп связывать воду, поэтому водопоглощение таких композитов уменьшается с увеличением содержания силиката. Кроме того, непроницаемые слои глины делают траекторию проникновения воды извилистой, как это наблюдалось в случае газопроницаемости (см. рис. 4.39).

Таким образом, повышенные барьерные характеристики, химическая сопротивляемость, пониженная проницаемость для растворителей, огнезащита – все это следствие затруднений и усложнения путей диффузии газов через слоистый нанокомпозит.

4.4.8. Интеркалированные полимерные смеси

Смеси полимеров с взаимодополняющими свойствами находят широкое применение [154]. Некоторые из них, особенно формируемые в присутствии компатибилизаторов, обладают повышенной совместимостью. Отметим лишь несколько вариантов введения в интеркалированные полиамидные композиты термопластичных компонентов, например ПЭ различных типов, ПММА, ПС, АБС и др. [339–345]. Физико-механические свойства ПА6/ПП композита заметно улучшаются в присутствии компатибилизаторов – сополимеров ПП-*нр*-МА и этилен-*со*-пропилен-*нр*-малеиновый ангидрид (ЭП-*нр*-МА), что

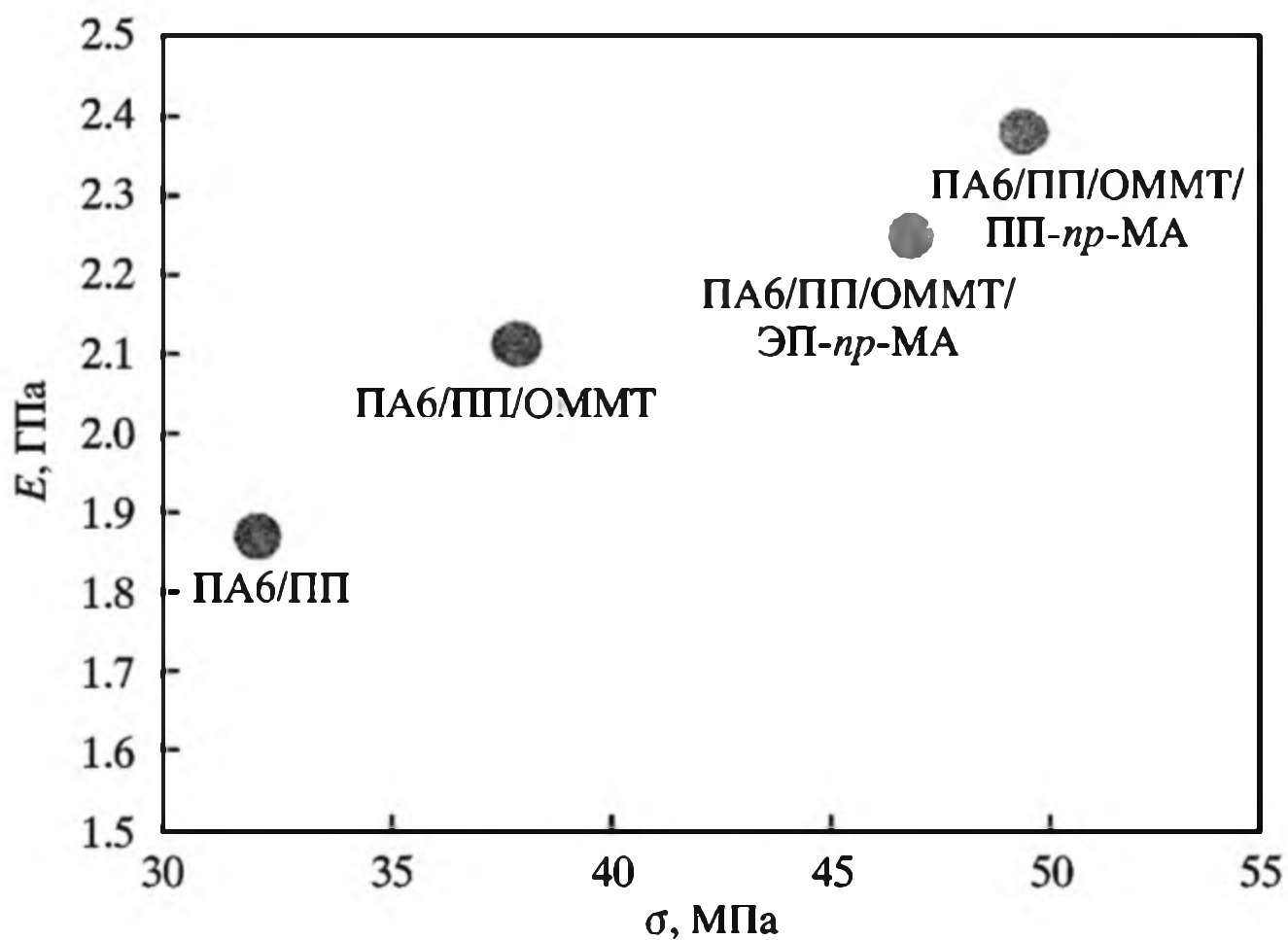


Рис. 4.46. Влияние компатибилизаторов ПП-*nr*-МА и ЭП-*nr*-МА и ОММТ на физико-механические свойства смеси ПА6/ПП композита

вероятно, обусловлено синергетическим эффектом компатибилизаторов и ОММТ (рис. 4.46).

Представляют интерес композиты на основе смесей полимеров типа ППО/ПА-6, образующиеся при их смешении в присутствии интеркалирующих агентов [346]. Диспергированные пластинки силиката играют важную роль в контроле над морфологией образующихся композиций ППО/ПА, что подтверждается селективной локализацией глины в фазе ПА. На примере композиции ПЭНП/ПА-66 выявлена роль силиката как нуклеирующего агента, уменьшающего размеры кристаллитов [347], в результате чего улучшается совместимость между компонентами и изменяется морфология композита. Для сравнения отметим, что в композите полибутилентерефталат (ПБТ)/ПЭ/силикат происходит локализация силиката в матрице ПБТ и это сказывается на фазовой морфологии композита [221].

ПБТ – типичный инженерный пластик с хорошими механическими свойствами, наиболее часто используемый для формирования волокна или литых формованных изделий. Архитектура интеркалированных нанокомпозтов ПБТ/силикат подобна жидкокристаллической фазовой структуре [221]. Изучение кинетики интеркаляции ПБТ/ПЭ (реологический метод) в органосиликат свидетельствует [221], что интеркаляция не происходит в процессе приготовления образца, вместо этого формируется мультислойный продукт с двумя макромолекулами ПБТ и одним ПЭ/ММТ слоем, которые альтернативно накладываются и сжимаются в слоистый лист. Полная характеристика относительной объемной доли интеркалированного тактоида может быть получена из параметров вязкости и модуля накопления при более низких частотах, которые можно было бы использовать для определения кажущегося коэффициента диффузии для массопереноса в первичные частицы при различных температурах. Результаты рассчитанной энергии активации указывают на то, что формирование ПБТ/глина обнаруживает зависимость от молекулярной

массы, что может быть обусловлено увеличением взаимодействия полярных групп в цепи ПБТ и на поверхности силиката. Коэффициенты эффективной (с^{-1}) и наблюдаемой ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) диффузии при температурах 230, 240 и 250 °С составляют [221] 0.0007 и $0.7 \cdot 10^{-13}$; 0.0013 и $1.3 \cdot 10^{-12}$; 0.0017 и $1.7 \cdot 10^{-12}$ соответственно.

4.4.9. Интеркалированные сетчатые нанокомпозиты

Для многокомпонентных нанокомпозитов в слоистой галерее, по сути, происходит их сборка из ингредиентов. В расплаве в слоистых силикатах осуществляют вулканизацию тройного сополимера этилен-пропилен-диена с образованием наногибрида СЭПД/силикат, используя органофильные глины (ММТ, модифицированный гексадецилтриметиламином, октадецилтриметиламином или дистсарилдиметиламином) и ускорители вулканизации [348] (рис. 4.47). Прочностные свойства таких гибридных материалов увеличиваются в несколько раз [349]. После экструзии композит СЭПД/ММТ подвергают вальцеванию в присутствии вулканизирующих компонентов, а затем вулканизуют [184].

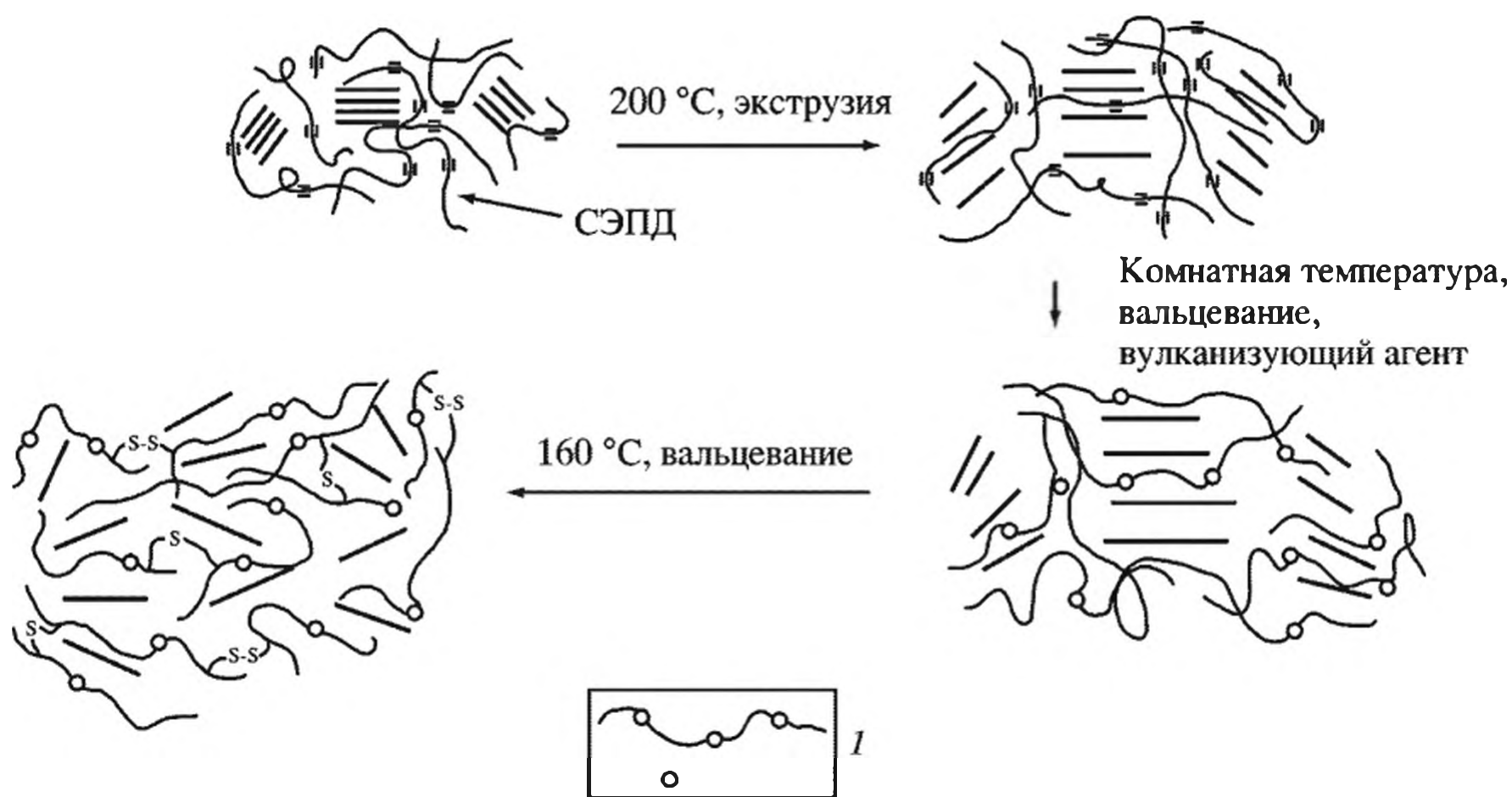


Рис. 4.47. Схема стадийной вулканизации СЭПД в галерее глины

I – фрагмент –S–S–

Интеркалированные нанокомпозиты на основе нитрильных каучуков – относительно новое направление в химии полимерных материалов. Оно включает целый ряд различных приемов, таких как коагуляция каучукового латекса с водной дисперсией силиката, смешение раствора каучука с дисперсией глины [208, 350–352], интеркаляция из расплава [353–356].

Сопоставлены свойства нанокомпозитов на основе нитрильного каучука (содержание акрилонитрила 45%) и двух типов модификаторов – Cloisite 15A (катионообменная емкость – 1.25 мг-экв/г) и Cloisite 30B (катионообменная емкость – 0.9 мг-экв/г), диспергированных с помощью различных процедур

Таблица 4.6. Некоторые характеристики интеркаляционных систем и физико-механические свойства интеркалированных СЭПД (по данным [184])

Органо- силикат ММТ-мо- дификатор	Интерка- ляционная процедура	Коли- чество модифи- катора, %	$d_{001}, \text{нм}$	Общая поверх- ность, $\text{м}^2/\text{г}$	Доля интерка- лирован- ного ММТ, %	Предел прочно- сти при растяже- нии, МПа	Относи- тельно удлине- ние при разрыве, %	Модуль при 10%-ном удли- нении, МПа
ОС15А	Из расплава	2.5	4.2	1676	43	4.1	730	2.8
ОС15А	Из расплава	5.0	4.0	4364	56	4.4	720	3.1
ОС30В	Из расплава	2.5	>1.9	2257	47	3.6	640	2.7
ОС30В	Из расплава	5.0	>1.9	3602	55	4.5	670	3.2
ОС15А	Из раствора	2.5	4.0	1450	15	4.3	750	3.0
ОС15А	Из раствора	5.0	4.0	3997	54	7.9	630	4.9
ОС30В	Из раствора	2.5	>1.9	1508	82	6.3	660	3.5
ОС30В	Из раствора	5.0	>1.9	1498	81	9.6	270	6.8
ММТ- ОС15А	—	100	3.0	2526	—	—	—	—
ММТ- ОС30В	—	100	1.9	1435	—	—	—	—
Исходный СЭПД	—	0	—	—	—	2.5	450	2.7

(расплавное смещение при 130 °С или в растворе хлороформа или ТГФ). Наноккомпозит отверждался системой дикумилпероксид в присутствии *m*-фениленбисмалсимида как соагента отверждения (табл. 4.6).

Растворный интеркаляционный процесс более эффективен, чем расплавный. Во всех случаях улучшаются эластичные свойства, такие как предел прочности при растяжении, модуль удлинения, что указывает на хорошие армирующие свойства силикатов. Лучшая прочность достигается для растворного материала (особенно для ОС30В), что объясняется высокой диспергируемостью силиката как важнейшим фактором улучшения механических свойств. Эти результаты подтверждают улучшение физико-химических свойств, включая деформационные, в системах с высокой степенью эксфолиации/интеркаляции, что достигается при предварительном диспергировании силиката в полимерном растворе.

Рассмотрим еще один пример. Силиконовые каучуки (смесь гидрированного и содержащего концевые этиленовые группы силоксанов) в галерях ОММТ, модифицированного ди(2-оксиэтил)-12-алкан-3-метил-аминохлоридом, вулканизуют при комнатной температуре [357] с образованием интеркалированных или эксфолиированных структур (рис. 4.48). Такой функционализированный силиконовый каучук обладает интересными физико-химическими свойствами [358–363].

Наноккомпозиты на основе ненасыщенных полиэфиров (глифталевая смола), в том числе и с добавкой (до 35%) стирола и модифицированных различным способом силикатов, отвержденные кобальт октоатом в сочетании с пероксидом, получают статическим смешением и смешением с УЗ воздействием. Реологические свойства композитов коррелируют с температурой и

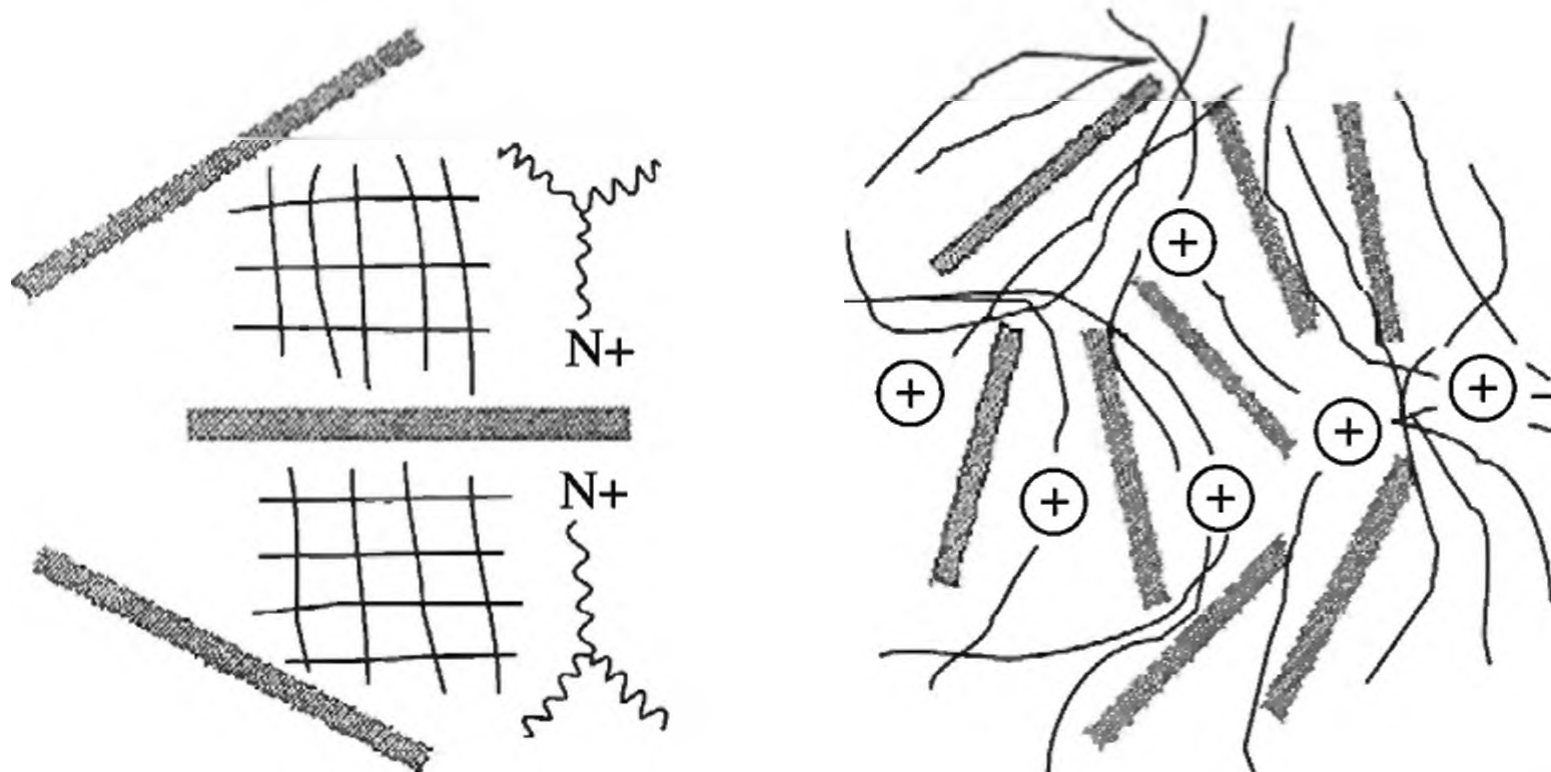


Рис. 4.48. Вулканизованный силиконовый каучук в галерее ОММТ

временем смешения, величиной интеркаляционного пространства, степенью деламации и дисперсностью наночастиц эксфолиированных органосиликатов [244, 310, 364–368].

Композит полиуретан (ПУ) – полярный полимер, совместимый с ОММТ (модифицированный N-диаминооктадецилтриметиламмонийхлоридом), синтезируют в присутствии 1, 2, 3 и 4.5 мас. % ОММТ обработкой ПЭГ (ММ 2000) при 80 °С и толуолдиизоцианатом, добавлением 3,3'-дихлоро-4,4'-диаминодифенилметана (150 °С, 3 ч). В ходе перемешивания –NCO-группы реагируют не только с –ОН-, но и с –NH₂-группами модифицирующего силикат-агента. Этот эффект является экзотермическим, он уменьшает кулоновское электростатическое притяжение между силикатом и полимерными цепями, изменяя общую энтальпию. Такой интеркалят может быть представлен в виде, показанном на рис. 4.49.

Синтезированы новые нанокомпозиты сегментированные ПУ(СПУ)/глины на основе ПКЛ, дифенилметан-диизоцианата, бутандиола и ПКЛ/силикат-преполимера [369]. Такой композит проявлял повышенные эластичные и термостабильные свойства по сравнению с чистой ПУ матрицей до содержания сили-

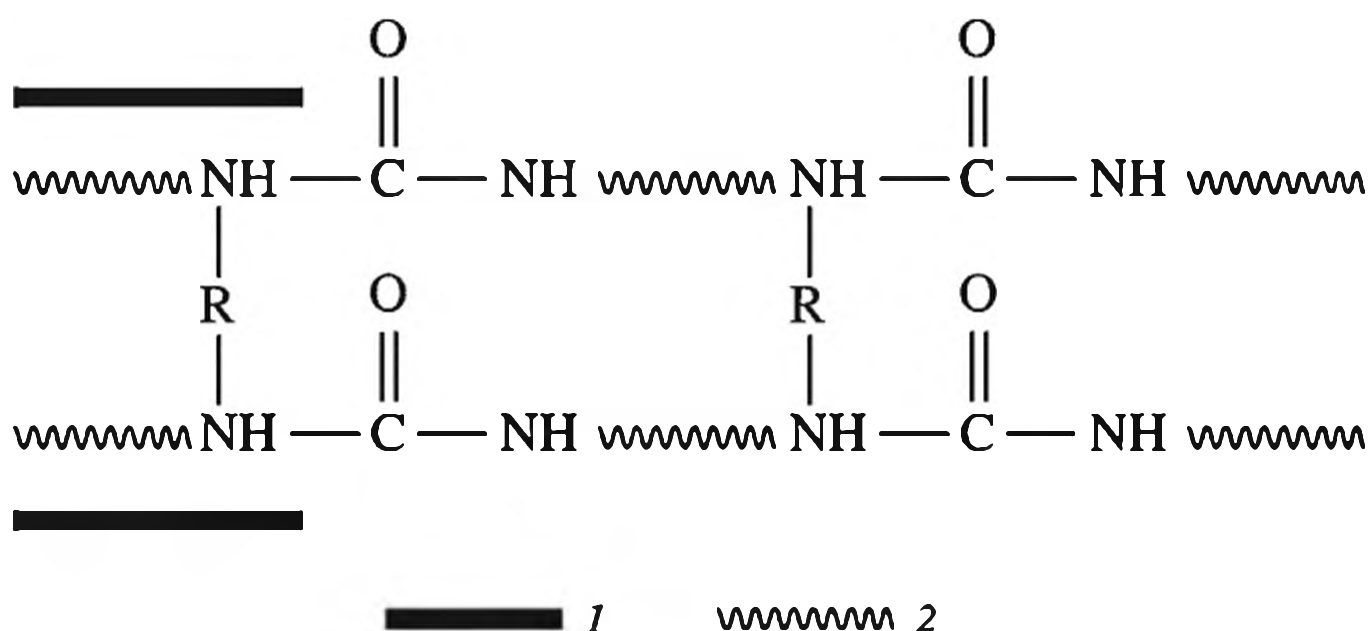


Рис. 4.49. Возможный механизм образования слоистого композита на основе полиуретана

1 – силикатный слой; 2 – цепь сегментированного ПУ. R = CH(CH₂)₁₇–N⁺(CH₃)₃

Таблица 4.7. Эластичные свойства и температура термического разложения сегментированного ПУ и композитов ПУ/ОММТ [369]

Образец	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	$T_{\text{разл}}$ (интенсивного), °С	Коксовый остаток, %
СПУ	6.85	500	299	3.5
СПУ/ОММТ-1*	10.33	530	312	5.0
СПУ/ОММТ-2	15.68	570	Не опр.	Не опр.
СПУ/ОММТ-3	20.19	590	”	”
СПУ/ОММТ-4	24.79	630	320	6.7
СПУ/ОММТ-5	10.95	540	307	8.9

* Здесь и ниже цифра – содержание силиката, %.

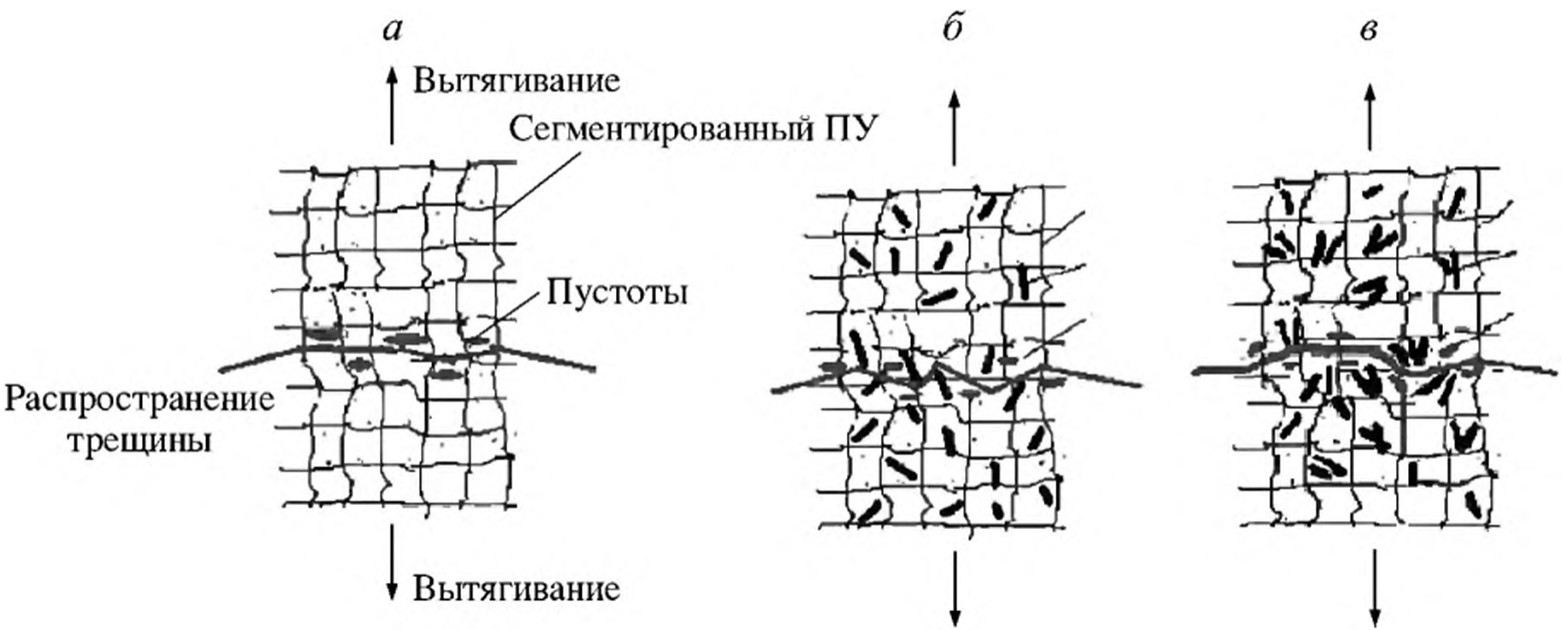


Рис. 4.50. Схема развития трещин и разрушения в ходе разрыва СПУ (а), СПУ/ОММТ-4 (б), СПУ/ОММТ-5 (в)

кат/ПКЛ 4.2 мас. %, однако когда оно превышалось, свойства композита резко снижались (табл. 4.7), что свидетельствовало о трансформации ПУ/силиката из эластомера в термопластичный материал при увеличении ПКЛ/силиката.

Морфология СПУ/ОММТ-4 нанокомпозита демонстрирует содержание высокодисперсной смеси интеркалированных и эксфолиированных силикатных слоев в матрице. Предположено, что это и является причиной эффекта наноусиления в сочетании количества и размера пор и увеличения длины пути распространения трещин (рис. 4.50). Предложенный механизм усиления механических свойств на примере СПУ/ОММТ-4 нанокомпозитов ассоциируется с высокой дисперсностью ОММТ и увеличением расширения трещин в нанокомпозите. При увеличении ОММТ характер развития трещин в материале изменяется.

В значительно меньшей степени изучены гибридные эпоксидно-силикатные наноматериалы [244, 370–372]. Взаимопроникающие сетки на основе ужесточенной эпоксидной матрицы с различным (5, 10 и 15 мас. %) содержанием капролактам-блокированного метилендиизоцианата (СМДИ) модифицированы 1, 3 и 5 мас. % органофильного ММТ (рис. 4.51). Отмечается снижение T_g наполненных органоглиной эпоксидных систем по сравнению с исходной эпоксисмолой с тенденцией к повышению ее термостабильности.

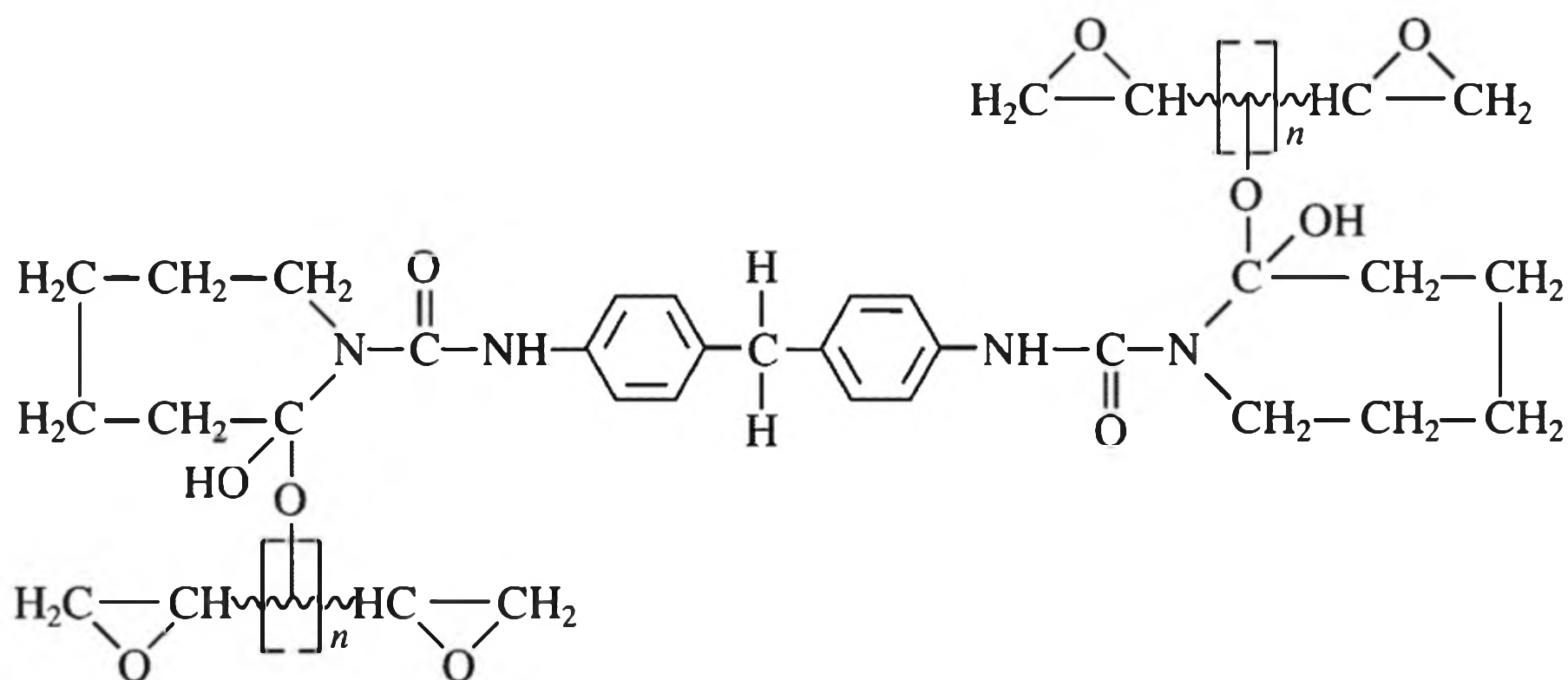


Рис. 4.51. Схема капролактам-блокированного метилendiизоцианата и эпоксидной матрицы

Подобно этому, введение как и органоглины, так и CMDI в эпоксидную смолу улучшает значения прочности, эластичности и ударной вязкости в соответствии с их процентным содержанием [373–376].

Наноккомпозиты на основе эпоксидных смол и слоистых силикатов ЭСС синтезированы, используя преинтеркалированные в слои силикатов новолачные смолы НСС. Для этого использовали различные подходы: расплав, расплав-УЗ, растворный (вода, спирты, толуол, о-ксилол ацетон и др.) и растворно-УЗ методы интеркаляции, различные типы новолачных смол, включая фенольный новоллак, бисфенол-А новоллак, алкилфенольные новоллаки, о-крезол-новоллак и др. и ММТ, модифицированные Cloisite 10А с обменной емкостью 1.25 мг-экв/г и Cloisite 30В с обменной емкостью 0.90 мг-экв/г. НСС и ЭСС проявляли стабильную структуру при высокоинтенсивном УЗ воздействии, происходила их интеркаляция и эксфолиация. Материал на основе НСС и ЭСС проявлял значительно улучшенные термические и механические свойства, важным фактором которых являлось химическое сродство между фенольными смолами и ОММТ.

Для получения эксфолированных полимеров новолачных смол гидроксил-модифицированный ММТ более эффективен, чем бензол-модифицированный, высокая эффективность УЗ в диспергировании и в интеркаляции наблюдается как в расплавном, так и в растворном варианте. Преинтеркалированные НСС-структуры очень стабильны и не разрушаются в процессе отверждения эпоксидных смол, однако они проявляют тенденцию к эксфолиации в ходе самопроизвольной интеркаляции и в ходе отверждения ЭСС. Наблюдается драматичное повышение механических свойств, таких как жесткость, термические свойства, включая T_g , температуру разложения, что связывают с различной морфологией интеркаляции и эксфолиации, а также с особенностями реакции отверждения между эпокси- и фенольными смолами, протекающей в присутствии слоистых силикатов. Скорее всего, для получения оптимальных композитов из термореактивных смол, особенно в случаях самопроизвольной интеркаляции в отверждающихся системах, необходим баланс между скоростями интеркаляции и отверждения. Однако многие проблемы интеркаляционной химии реактопластов еще не решены.

4.5. Супрамолекулярная сборка в нанослоистых материалах

Существенное развитие получили гибридные самособирающиеся наноконпозиты, формирующиеся в виде мультислоев общей формулы $(P/M)_n$, где M и P – наноразмерные противоположно заряженные слои неорганического компонента и полимера (цит. по [73]). Реализованы самые разнообразные подходы к послойной сборке, например полиэлектролитов и глин, чешуйчатых цирконийфосфатов, коллоидных металлочастиц. На примере положительно заряженного поли(диаллилметиламмонийхлорида) (ПДМАХ) и нанопластинок из стекла, кварца, серебра, золота и даже тефлона детально прослежен механизм формирования этих материалов (рис. 4.52). Последовательное погружение таких пластинок в раствор P или в суспензию M приводит к наращиванию числа слоев n , причем каждый такой акт сопровождается увеличением толщины на 1.6 нм в случае P и на 2.5 нм – в случае M .

Подобным образом формируются самоорганизованные слои из катионных наночастиц (~ 3 нм) TiO_2 , полученных кислотным гидролизом TiCl_4 . Они организуются в послойные структуры на поверхности сверхтонких (~ 1 нм) пленок катионных полимеров поли(4-стиролсульфоната натрия) (ПСС) либо уже упоминавшегося ПДМАХ. Оптически прозрачные, организованные на молекулярном уровне пленки толщиной до 120 слоев (60 бислоев, толщина каждого оценивается в 3.6 нм) собираются на поверхности субстрата (металла, кремния, полимера) (см. рис. 4.52). Такая стратегия позволяет получать самые различные комбинации материалов полупроводниковой структуры металл–диэлектрик с наноразмерными узлами p – n , p – n – p , n – p – n и др.

Образование мультислоев включает следующие стадии. Во-первых, происходит адсорбция P -слоя на поверхности субстрата посредством электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При этом структурная иерархия M предоставляет неограниченные возможности его использования как темплата для получения большого количества разнообразных молекул и кластеров, которые могут быть внедрены между разбухшими слоями или внутри пластинок M , а также на их поверхности, в плоскости отдельных либо коагулированных M . Кроме того, M -слой прочно и необратимо, как

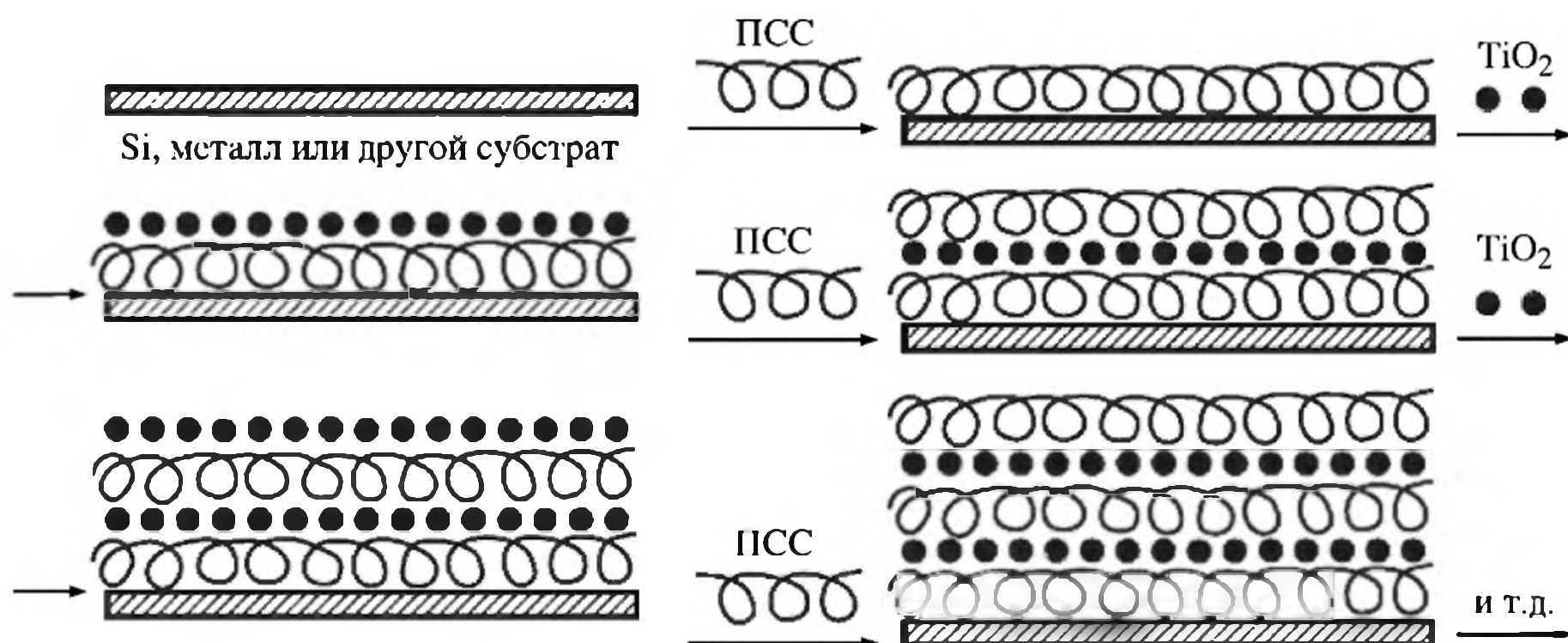


Рис. 4.52. Схема получения самособирающихся многослойных пленок TiO_2 –ПСС

подтверждено результатами физико-химических исследований, адсорбируется на противоположно заряженном полимерном электролите, проявляя очень плотную плоскую ориентацию. Нерегулярные *M*-слои не могут обеспечить полного покрытия интеркалированных *P*-слоев; таким путем формируются перекрывающиеся стопки. Межфазные шероховатости превышают толщину *P/M*-слоя, они не зависят от природы субстрата, а контроль над процессом можно осуществлять, прикладывая внешнее напряжение в ходе самосборки.

Поверхность неполярных полимеров (полиолефины, фторполимеры, полиэфиры) “активируют” спонтанной адсорбцией ПВС и его сшиванием глутаровым альдегидом [377]. Наноразмерные слои SiO_2 или TiO_2 получают по реакции –ОН-групп (спиртовых, силанольных или титанольных) с SiCl_4 или TiCl_4 с последующим гидролизом (если необходимо, эти циклы повторяются многократно) по подобной схеме. В принципе этот подход сродни широко известному и часто используемому на практике методу “наслаивания функциональных групп” на неорганические поверхности.

Приведем еще несколько примеров. На поверхности фотохимического электрода твердых светочувствительных ячеек формируются частички TiO_2 (из раствора TiCl_3 при pH 2.5) размером ~20 нм. Одновременно происходит электроотложение ППу, образующегося при электрохимической полимеризации пиррола (цит. по [73]). Этому предшествует его адсорбция в порах электрода, покрытого fotocувствительным рутениевым комплексом. Такие структурно контролируемые “темплаты” – аналоги самособирающихся супрамолекулярных агрегатов. Конструирование подобным путем супрамолекулярных систем молекулярного узнавания, включающих хромофоры, полупроводники, кластерные агрегаты и выполняющих специфические оптические и электронные функции, – современный подход к моделированию ферментов. Наиболее часто для этих целей, в том числе и для каталитического фоторазложения различных загрязнений, используют нанокомпозиты PPy/TiO_2 (см. например, [378–381]). При использовании же в качестве темплатов Al_2O_3 -мембран синтезированы матричные соединения – коллоиды Au/PPy с 1D морфологией. Волокнистые структуры ZnO были получены на основе ацетата цинка и WO_3 , а также электродных материалов на основе V_2O_5 , полупроводниковых оксидных композитов MnO_2 , Co_3O_4 и др. Фибриллярные и трубчатые материалы имели диаметр, соответствующий размеру пор Al_2O_3 , однако их длина была существенно большей. В случае TiO_2 наблюдались метастабильные монокристаллы фазы анатаза. Тубулярные нанокомпозиты, получаемые темплатным золь-гель синтезом в волокнах или в нанотрубках, а также в микро- и нанопористых мембранах, – превосходные фотокатализаторы [198].

Наконец, отметим, что слоистые наноструктуры получают, используя жидкокристаллические полимеры с ионными группами, а в качестве неорганического компонента применяют ММТ или гидроталцит. По различным оценкам, средняя толщина такой пары *M/P* составляет 4.9 нм. Подобная электростатическая сборка способствует тесному контакту между компонентами и строгой молекулярной организации, она может привести к получению новых типов жидкокристаллических структур с необычными свойствами.

Особое место в проблеме интеркаляции отводится слоистым соединениям внедрения в графит (ССГ) и графитоподобные структуры. И хотя на

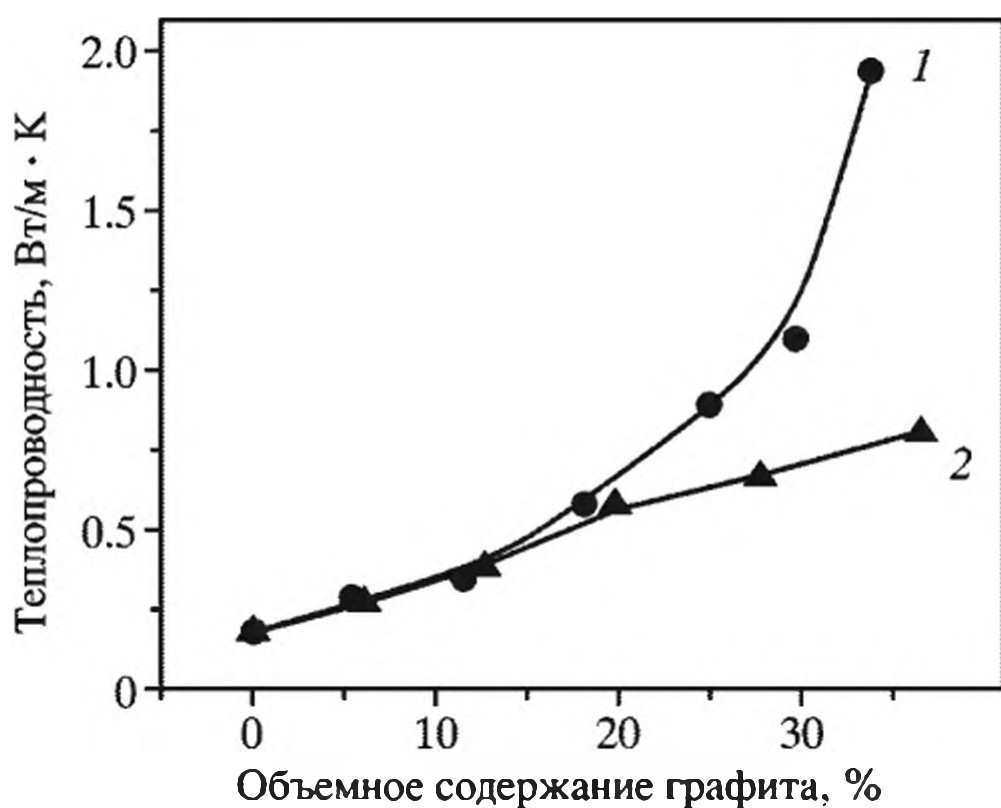


Рис. 4.53. Влияние количества графита на теплопроводящие свойства композита ПС/графит

1 – коллоидный графит; 2 – нанографит

первый взгляд кажется, что эти задачи не столь близки, однако графит можно рассматривать как макромолекулу ароматического типа с числом ароматических колец около 1000 и периодом идентичности (расстоянием между параллельными плоскостями) – 0.335 нм. Отсутствие химических связей между параллельными углеродными слоями в графите (энергия межслойного взаимодействия составляет лишь 16.8 Дж/моль) делает возможным внедрение мономолекулярных слоев различных веществ, в том числе мономеров и ионов металлов, с образованием слоистых (ламинированных) соединений графита. Общие методы получения ССГ сводятся к взаимодействию графита с парами или растворами мономеров, металлов в сильно ионизирующих растворителях, низкокипящими хлоридами или катионными комплексами металлов, сопровождающемуся их внедрением в межслойное пространство решетки графита. В зависимости от количества углеродных слоев, разделяющих два ближайших слоя внедренного вещества, такие соединения подразделяются на продукты 1-й, 2-й и т.д. ступеней внедрения.

Наноккомпозиты ПС/графит готовят следующим образом [382]. Поверхность графита модифицируют силансодержащим агентом и обрабатывают ультразвуком (0.5–1 ч при 50 °С). Затем готовят наноккомпозит ПС/графит прокаткой роликом, интеркаляцией из раствора (ТГФ), совместным измельчением гранул ПС и графита в мельнице. Композит при содержании графита 34 об. % проявляет высокую теплопроводность (1.95 Вт/м·К) (рис. 4.53). При этом различные методы приготовления композитов ПС/графит приводят к образованию материалов с различающимися свойствами, что связано со степенью эксфолиации, возрастающей в ряду: интеркаляция прокаткой роликом < растворная интеркаляция < совместное измельчение гранул ПС и графита. В последнем случае структурные цепи графита агломерированы, а композит обладает наиболее высокой теплопроводностью и лучшими механическими свойствами.

Природа связи ССГ и внедренного металла зависит от типа последнего. Так, для Fe, Co, Ni, Mn, Cu связь осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, иногда происходит передача π -электронной плотности графита на внедренный слой металлов. В этом случае углеродная сетка графита является своеобразным полимерным лигандом. Для щелочных металлов такая связь образуется за счет передачи электрона от атомов металла в проводящую зону соседнего слоя графита, т.е. за счет электростатического взаимодействия положительных ионов металла со свободными электронами

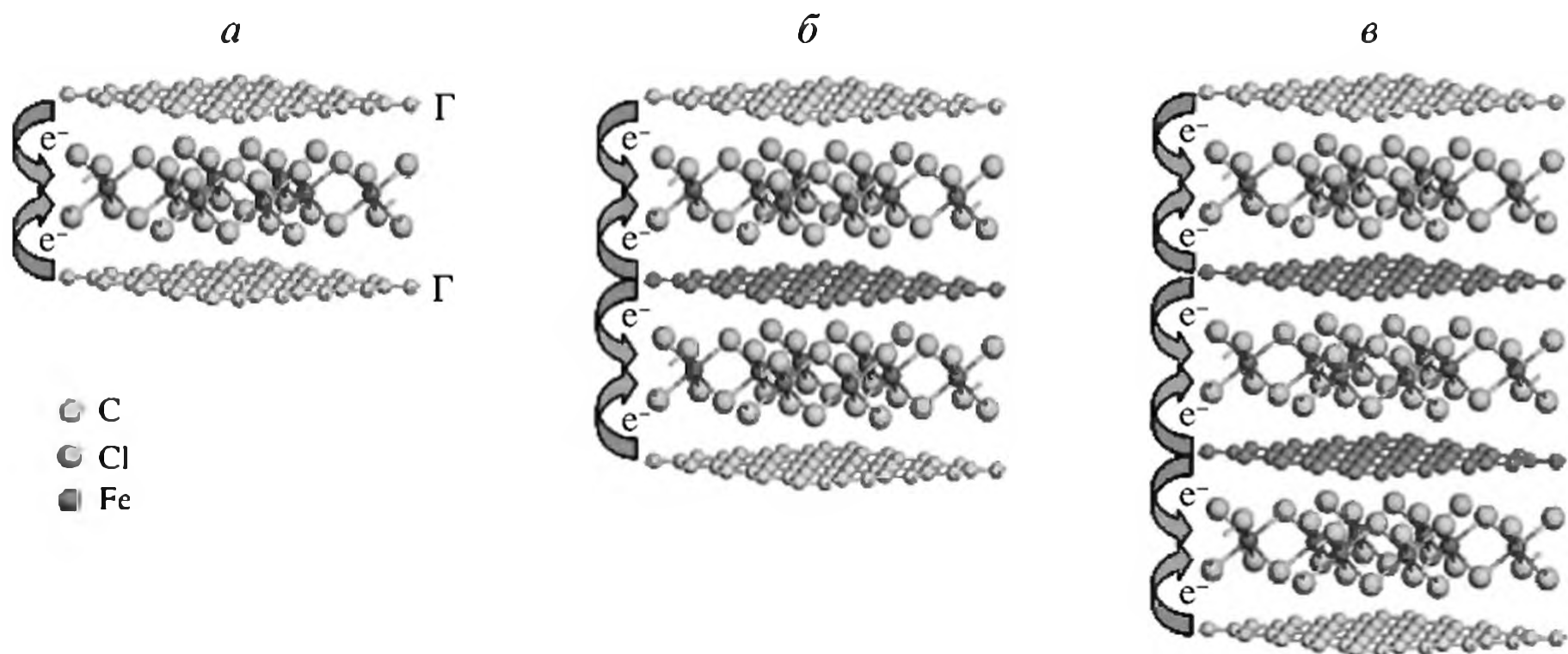


Рис. 4.54. Схема кристаллической структуры ГМС с двумя (а), тремя (б) и четырьмя (в) слоями графена

Модель построена на основе $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ГМС}$. Слои графена открыты с одной или с двух сторон для FeCl_3

зоны проводимости графита. Процессы восстановления внедренных ионов металлов могут сопровождаться частичным выходом их из слоевых пакетов и восстановлением на внешней поверхности графита с образованием наночастиц, например Ti, включенных в его дефектную решетку. В условиях высокого давления в сочетании с деформацией сдвига происходит внедрение многих металлов в графит. Из-за крайне ограниченных по сравнению с силикатами межплоскостных расстояний сведения об интеркаляции мономеров или полимерных звеньев и получении композитов эксфолиированного типа в графитах крайне ограничены. Можно лишь выделить проводящие свойства композитов ПЭ-нанопластины графита, полученного полимеризацией *in situ* [383]. Пластины нанографита равномерно покрываются слоем формирующегося ПЭ, продукт характеризуется низким (2.7 об. %) порогом протекания и высокой диэлектрической проницаемостью.

Особый интерес благодаря особым электропроводящим и транспортным свойствам и безмассовому Дирак–Ферми взаимодействию между слоями вызывают графены – одиночные слои атомов углерода [384]. Широкий выбор интеркалянтов с различными физическими свойствами позволяет достигать высоких электрических, термических и магнитных характеристик [385, 386]. Интеркаляция в малослойные графены (ГМС) – эффективный метод модификации их свойств, например в ГМС интеркалируют I_2 , Br_2 [387, 388].

Интеркаляционное расстояние драматически увеличивается в присутствии интеркалянта, который резко изменяет свойства ГМС. Так, комплекс $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ГМС}$ (рис. 4.54) с гомогенным распределением интеркалянта устойчив в окружающей атмосфере [389]. Интеркаляция происходит более легко, чем в блочный графит (в атмосфере хлора), FeCl_3 полностью интеркалирован в ГМГ, выполняя роль допанта. Методом Фурье-спектроскопии установлено, что между соседними графеновыми слоями отсутствует электронное взаимодействие. Эти результаты подтверждают, что ГМС является многообещающим материалом, не только модифицирующим электронную структуру

графена, но также изменяющим электрические, термические и магнитные свойства при использовании различных интеркалятов [385] (например, у Са·ГМС ожидается проявление сверхпроводящих свойств [390]). Скорее всего, это направление исследований ждет интенсивное развитие.

4.6. Структура нанокompозитов внедрения халькогенид металла – полимер

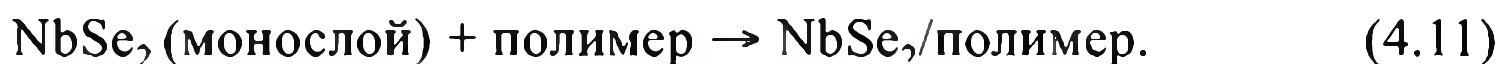
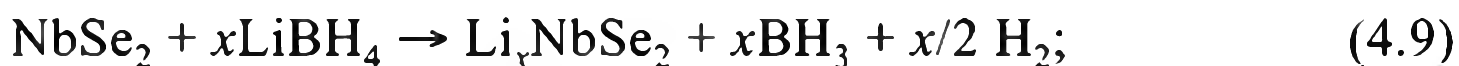
Синтез и характеристика гибридных нанокompозитов с периодической наноструктурой полупроводников вызывает особый интерес из-за их специфических оптических, электрических и других свойств. Благодаря этому они имеют большие практические перспективы в микроэлектронике. Композиты такого типа получают, как правило, “мокрыми” химическими методами, включая золь-гель процесс, в котором нанокристаллы CdS захватываются в пленки SiO₂ с образованием Cd–S–SiO₂-систем, Co₆S₈(PPh₃)_x интеркалируют в MoS₂, описаны также CdS–Ag-гибриды самособирающихся частиц, полупроводники на основе Cd₃P₂ и др.

Особенность слоистых материалов – дихалькогенидов металлов типа MoS₂ или TaS₂ с низкой плотностью заряда слоя – способность при соответствующих условиях распадаться на наноразмерные строительные блоки и формировать коллоидные растворы. Если анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, то соединение MX₂ имеет слоистую структуру. Именно такой структурой обладают дихалькогениды молибдена, в которых слой атомов молибдена располагается между двумя слоями атомов халькогена (X) –S–Mo–S–, в результате чего формируются трехслойные пакеты. При этом связи внутри них значительно сильнее, чем между двумя трехслойными пакетами, соединенными между собой по базальной плоскости, силы сцепления между которыми носят лишь ван-дер-ваальсовый характер. Монослой дисульфида молибдена обнаруживают искаженную октаэдрическую конфигурацию с (2 · 1) суперрешеткой и координационно ненасыщенными Mo-центрами в призматических участках MoS₂. Интересно, что NbS₂ и TaS₂, а также MoS₂ и WS₂, получаемые в токе водорода при нагревании аморфных MS₃, имеют многогранную слоистую фуллереноподобную структуру нанотрубок. Например, NbS₂ – индивидуальные нанотрубки с полым ядром диаметром в пределах 4–15 нм [391]. Возможно, такую же структуру имеют и полученные подобным путем TiS₂, ZrS₂ и HfS₂. Техника их “шелушения” достаточно хорошо развита.

Внутрислоевое пространство MoS₂ небольшое, $d_{001}=0.615$ нм, при обработке *n*-бутиллитием в гексане образуется комплекс Li_{1.15}MoS_{2.216}, который диспергирован в водном растворе ПЭО с эксфолиацией [392]. Очищенный сухой продукт содержит от 21 до 31 мас.% ПЭО, а $d_{001} = 1.45$ нм, что соответствует двойному слою полимера внутри галереи. Термическая стабильность полимера повышается до 255 °С, интеркаляция ПЭО повышает электрическую проводимость MoS₂ на 4–5 порядков [393]. Однако эта система нестабильна: уже при 90 °С MoS₂ катализирует разложение ПЭО, зависящее от его молекулярной массы и состава композита и приводящее к потере проводимости системой. Замена ПЭО на ПАН приводит к формированию более ста-

бильной $[\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{ПАН})_{1.2} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ системы [394], обладающей смешанной ион-электронной проводимостью [395, 396].

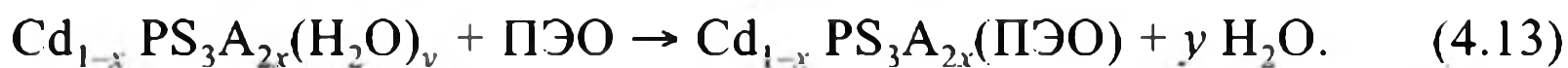
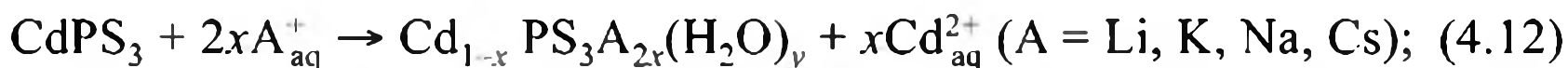
Одним из лучших сверхпроводников среди слоистых дихалькогенидов является NbSe_2 , его температура сверхпроводимости $T_c = 7.2 \text{ К}$. Общая схема интеркаляции ПВП, ПЭО или ППО из водных растворов в монослой суспендированного NbSe_2 может быть представлена в виде [397]



Принципиальная структура таких наноккомпозитов показана на рис. 4.55.

По такому же механизму внедряются полимеры и в фазу WS_2 . Перспективным применением таких наноккомпозитов могут быть пластичные сверхпроводящие электромагнитные материалы. Выше (раздел 4.3.6) уже отмечалась прямая интеркаляция полианилина в межслоевое пространство MoS_2 ($d = 1.037 \text{ нм}$) через коллоидные суспензии. Важно, что ППу/ MoS_2 – продукт окислительной полимеризации *in situ* в кинетически лимитируемых условиях является проводником *p*-типа, его электронная проводимость на три порядка выше, чем у исходного MoS_2 . Подобным образом осуществляется интеркаляция ПЭО в деламинарованную суспензию TiS_2 , TaS_2 и MoS_2 .

Интересные результаты получены при исследовании интеркалированных полимерных электролитов щелочной металл – ПЭО в слоистые MnPS_3 и CdPS_3 , синтезируемые по двухстадийному ионообменному механизму замещения растворителя [74]:



Расширение решетки “хозяина” при интеркаляции $\Delta = 0,8 \text{ нм}$; часть звеньев ПЭО имеет транс-, гош- и гош-скошенную конформацию, спиральная конформация в интеркалированном ПЭО исчезает. Получены экспериментальные доказательства планарной зигзагообразной (zig-zag) структуры интеркалированного ПЭО, подобной его конформации в комплексе с HgCl_2 . В одинаковых условиях интеркаляция олигоэтиленоксидных эфиров в CdS , CdSe and ZnS происходит по прямому темплатному механизму, тогда как в случае Ag_2S , CuS и PbS этого не происходит [398], а из водного раствора линейного ПЭИ со слоистыми MoS_2 , MoSe_2 , TiS_2 , MPS_3 ($\text{M} = \text{Mn, Cd}$) синтезированы соответствующие наноккомпозиты, а из этого же полимера или из поли(стирол-4-сульфоната) в слоях TiO_2/PbS – гибридные материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами.

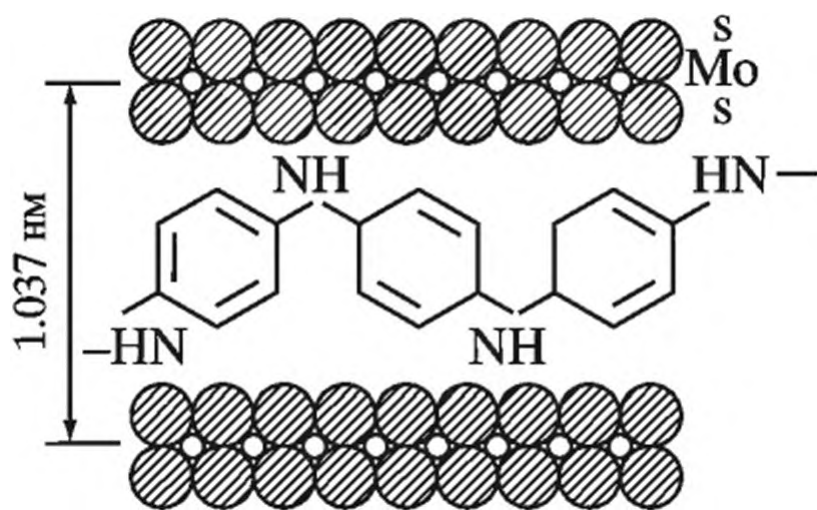


Рис. 4.55. Интеркалированный наноккомпозит ПАН- MoS_2

Существенный интерес представляет и обратная проблема – внедрение халькогенидов металлов в полимеры, включая низкоразмерные, особенно 1D самоорганизованные полупроводниковые наночастицы. Вышеупомянутая гидротермальная полимеризация и спонтанное сульфидирование [399] приводят к получению 1D нанокомпозитов с хорошо диспергированными самособирающимися наночастицами CdS в полимерных наностержнях. Такие продукты находят применение для пластичных материалов-полупроводников со сверхпроводящими свойствами и такими формами, как проволоки, пленки со специальными свойствами и др.

Нанокомпозиты рассматриваемого типа – новый класс гибридных органо-неорганических фотоактивных материалов. На примере CdS/поливинилкарбазол (ПВК) продемонстрирована фотопреломляющая способность нанокомпозитов в видимой области спектра. Композиты, включающие нанокристаллы PbS (~50 нм) или HgS, fotocувствительны при длине волны 1.31 мкм [400]; нанокомпозиты PbS/полимер обладают хорошими дисплейными свойствами. Изучены самые разные типы наноструктурированных систем на основе PbS, включая самособирающиеся послойные ансамбли сульфида свинца в ММТ, а также нанокристаллы PbS, диспергированные в различных полимерных матрицах. В этаноле (гомогенная система) наночастицы PbS равномерно диспергированы в матрице ПВА. В гетерогенной (вода) смеси нанокомпозиты представляют собой нанокабель с диаметром ядра PbS 30 нм в оболочке ПВА с длиной от 80 нм до 10 мкм [401].

Полупроводниковыми свойствами обладают и другие слоистые материалы типа PbI_2 , BiI_3 , HgI_2 , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 . Так, PbI_2 – интересный материал для рентгеновской цифровой визуализации. Органорастворным методом синтезированы CdS-вюрцитные наностержни и нанопроволоки.

Интересным подходом является стабилизация нанокристаллов CdSe/CdS со структурой ядро–оболочка в дендримерах третьей генерации [402]. После удаления неорганического нанокристалла в центре дендронной полости формируется каверна нанометровых размеров с очень тонкой оболочкой. Такие нанометровые капсулы представляют собой новый класс молекулярных контейнеров – калиброванные мезопористые наноструктуры.

Халькогениды металлов с более сложной слоистой структурой (типа $PbNb_2S_5$ или $SmNb_2S_4$) также могут быть расщеплены и подвергнуты интеркаливанию. В полярных растворителях одномерные фазы “хозяина” с различными халькогенами типа $M\text{Mo}_3\text{Se}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) формируют коллоидные системы с монодисперсными отрицательно заряженными конденсированными кластерными цепями (Mo_3Se_3), они также могут представлять интерес для интеркалирования.

Разумеется, как перечень таких примеров, так и их обобщение требуют самостоятельного рассмотрения.

Заключение

Как видно из проведенного в настоящей главе анализа, методы интеркаляционной физико-химии – химии внутрикристаллических структур “гость”–“хозяин” предоставляют практически неограниченные возможности для конструирования нанокомпозитов гибридного типа. К настоящему времени

выявлены многие процессы, сопутствующие формированию таких материалов, в основных чертах изучена их структурная организация и важнейшие свойства. Стало ясно, что интеркаляция мономеров и полимеров в межслоевые пространства слоистых материалов – важнейший путь создания гибриднофазных нанокомпозитов, активно и плодотворно развивающееся направление. В то же время многие проблемы, особенно касающиеся механизма внедрения и взаимодействия “гость”–“хозяин”, межфазных процессов, выявления максимальной степени интеркаляции – соотношения “гость”–“хозяин”, за которой следует эксфолиация – раздвижка слоев, еще до конца не поняты.

В интеркаляционном нанокомпозите неорганический слой сохраняет структурные характеристики материнского полисиликата (или другого слоистого материала), а органический полимерный слой имеет напряженную структурную организацию, в результате чего происходит сильное взаимодействие с межпластинчатой поверхностью хозяина. Архитектура таких образований может быть самой различной, не только слоистой. В зависимости от природы органического компонента образуются гибриднофазные материалы различной структуры. Например, для нанокристаллов оксида или сульфида цинка самопроизвольно формируются три молекулярных блока со стержнеобразной, дендридной или клубковой архитектурой [403]. Это свойство широко используется в химии “гость”–“хозяин” и в селективном узнавании. Вероятно, и в дальнейшем это направление, инициируемое возрастающими требованиями многих областей материаловедения, будет интенсивно развиваться. По-видимому, появятся новые типы этих материалов с требуемой иерархической структурой интеркалируемых систем.

Композиты подобного типа могут быть использованы для формирования в них наночастиц металлов, а электроактивные полимеры (ПАН, ППу и др.) – в качестве силикатов для связывания ионов металлов (золота, платины и палладия). Как сами полимеры, так и гидразин восстанавливают последние с образованием иммобилизованных наночастиц – катализаторов различных реакций. Наконец, гибридные композиты могут формироваться на стадии переработки полимеров. Из многочисленных примеров выделим лишь получение гибридных композитов полиамид-6 – “калийтитановые усы” ($K_2Ti_6O_{13}$) – в двухшнековом экструдере с последующей инъекцией и формованием [404]. Для промышленного применения большинства полимеров интеркалированного типа важное значение имеют их экологическая чистота, использование при получении доступных материалов и реагентов, пониженная горючесть. Последний фактор обусловлен способностью в ходе горения инициировать формирование барьерного карбонизованного слоя на поверхности разрушаемого композита [284].

Таким образом, интеркаляционная полимеризация обладает огромным потенциалом для конструирования гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов различными методами [365], которые еще далеки от своей реализации, что и определяет столь интенсивное развитие исследований в этом направлении. Например, рассматриваемыми методами могут быть получены композиционные материалы не только полимерного, но и металлического типов. Так, один из способов [365] основан на применении соединений двойного слоистого гидроксида алюминия и лития, содержащих в межслойном пространстве комплексы Ni, Co и Cu с органическим лигандом – этилен-

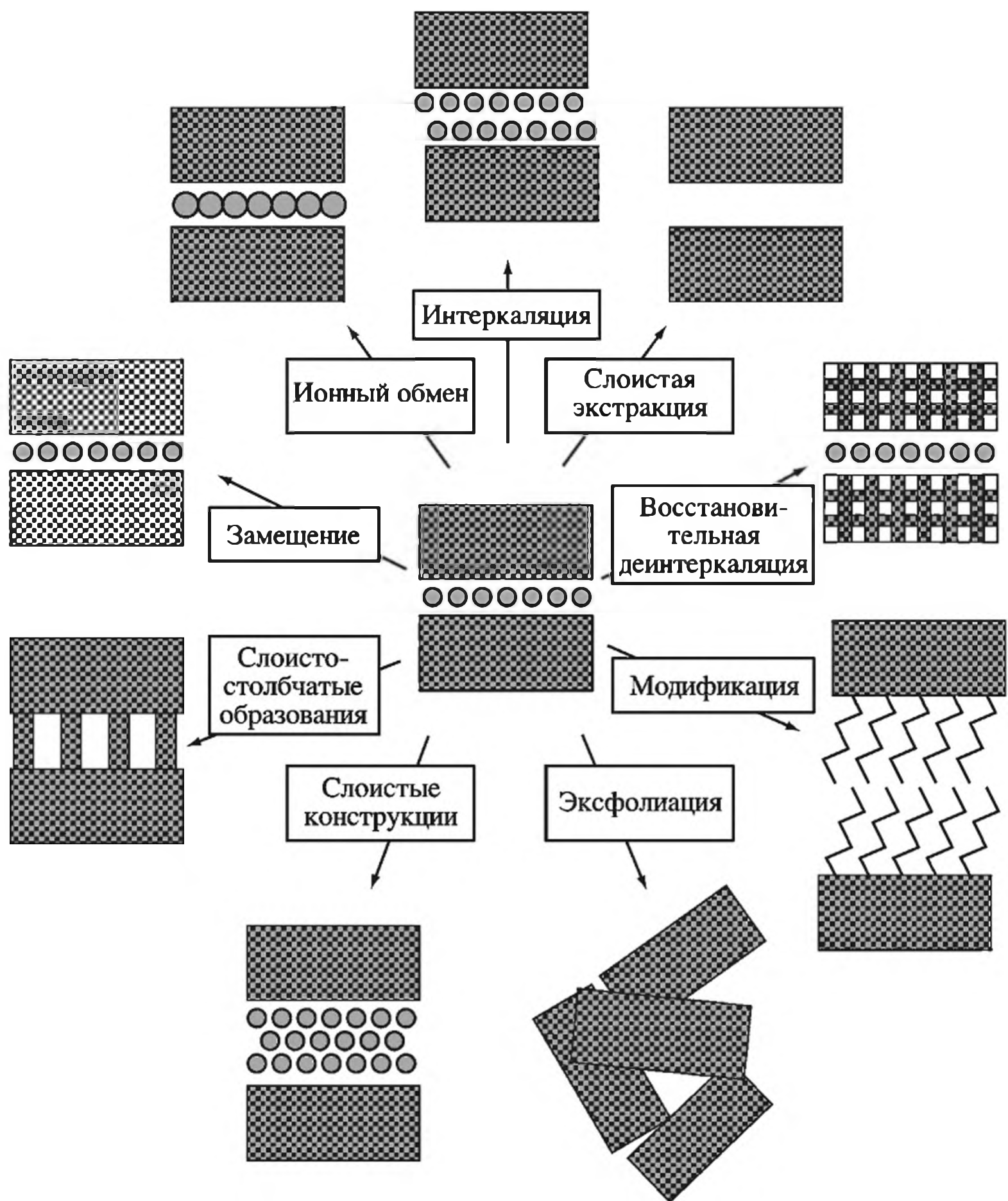


Рис. 4.56. Топохимические реакции в межслоевом пространстве нанокompозитов

диаминтетрауксусной кислотой состава $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{M}(\text{Edta})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании в вакууме (400–450 °C) образуются материалы, включающие устойчивые к окислению наноразмерные моно- и биметаллические частицы (диаметром от 3–4 до 40–50 нм): зауглероженная матрица надежно защищает их от окисления не только кислородом воздуха, но даже и при выдерживании в азотной кислоте.

И все же интеркаляция полимеров и последующая эксфолиация – один из многочисленных, но, скорее всего, не самый распространенный тип топохимических реакций (рис. 4.56). Топохимические манипуляции интеркаляционного типа могут включать и другие направления со структурными признаками, в частности ионный обмен, восстановительные или окислительные процессы (при внедрении катионов или анионов соответственно), реакции замещения в слоях (особенно H_2O). Поскольку слоистые перовскиты легко разделяются

на индивидуальные нанолисты, то эксфолиация может рассматриваться как крайний случай интеркаляции. Из других реакций выделим восстановительную деинтеркаляцию, прививку (тип модификации), формирование слоистых конструкций между соседними слоями, включая колоннообразные (столбчатые) межслоевые структуры и т.п. Так, образование структурных колонн между соседними слоями слоисто-столбчатых материалов, имеющих существенно большую поверхность по сравнению с исходными силикатами, уже находит широкое применение для приготовления носителей катализаторов различных типов.

Топохимические синтезы осуществляются в твердой фазе при сравнительно мягких условиях (температура ниже 500 °C), а продукты отличаются высокой стабильностью. Многие аспекты структурно-химических превращений в слоях очень важны (они освещены в [405]), например ион- или молекулярная мобильность, специфические требования к редокс-потенциалу интеркалируемых соединений, термической стабильности реагентов и продуктов и др. Как неоднократно отмечалось, особые требования выдвигаются к конструированию структуры межслоевого каркаса и его базальному пространству. Топохимическая методология предполагает стерический контроль над структурой интеркалируемого компонента, что в конечном итоге приводит к регулированию свойств получаемых продуктов. При использовании такого подхода нужно учитывать структурное соответствие компонентов и знать механизмы процессов, а также инструментов их осуществления – физикохимию интеркалированных систем, ее наноархитектонику.

Возможность целенаправленно использовать такие подходы вкупе с рутинным дизайном и синтезом новых веществ со специфическими свойствами может дать широкий доступ к получению важных материалов [406], таких как сверхпроводники, ферроэлектрики, термоэлектрики, оптические материалы, катализаторы, ионные проводники, материалы, поглощающие микроволны, компоненты батарей и солнечных ячеек, различные типы нанокомпозитов, включая и конструкционные. Одна из задач – создание многофункциональных сенсорных элементов, чувствительных к механическим, магнитным и химическим воздействиям, – материалов элементной базы развития сенсорики в рамках конвергентного подхода к нано-, био-, инфотехнологиям.

Синтетические подходы, используемые в топахимической манипуляции, хотя и лимитированы по сравнению с молекулярной химией, являются до сих пор эффективными. В матрицах слоистых силикатов, в частности в столбчатых DHF, по реакциям восстановления могут быть получены защищенные наночастицы переходных металлов (Co, Ni, Cu и др.) [407]. Инкапсулирование не приводит к значительному уменьшению магнитных свойств наночастиц кобальта или никеля в таких диэлектрических матрицах, стабилизируя их от окисления кислородом воздуха, и после хранения в азотной кислоте обнаруживают концервацию частиц.

Нами не рассмотрен целый ряд проблем, связанных с использованием в качестве интеркалирующих агентов порфириновых, природных полимеров и др. Перспективной для получения подобных интеркалятов является и водонерастворимая микрокристаллическая целлюлоза и другие полимеры, которые в отличие от синтетических представляют собой высокопористые системы волокон и могут быть использованы в качестве матрицы для интеркаляции

наночастиц металлов, в частности серебра [408]. Отсутствуют сведения об интеркаляции нового класса мономеров – металлосодержащих, потенциальных кандидатов для получения металлокомпозитов и катализаторов на их основе. Наконец, методы интеркаляционной физико-химии в последние годы находят широкое применение для конструирования фармацевтических [409] и биологических [410] (включая клеточные) объектов (см., например [411]), солнечных ячеек для интенсивно развивающейся органической фотовольтаической технологии [412].

Литература

1. *Gomez-Romero P.* // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 163.
2. *Sinha R.S., Okamoto M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1539.
3. *Organoclay complexes and interactions* / Eds S. Yariv, H. Cross. N.Y.: M. Dekker, 2002.
4. *Carrado K.A.* // *Appl. Clay. Sci.* 2000. Vol. 17. P. 1.
5. *Ruiz-Hitzky E.* // *Organic-inorganic materials* / Eds P. Gómez-Romero, C. Sanchez. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
6. *Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Serratos J.M.* // *Handbook of layered materials* / Eds S. Aucherbach, K.A. Carrado, P. Dutta. N.Y.: Marcel Dekker, 2004. Ch. 3.
7. *Gournis D., Lappas A., Karakassides M.A., Tobbens D., Moukarika A.* // *Phys. Chem. Miner.* 2008. Vol. 35. P. 49.
8. *Bharadwaj R.K., Vaia R.A., Farmer B.L.* // *Polymer nanocomposites* / Eds R. Krishnamoorti, R. Vaia. Washington, DC: Amer. Chem. Soc. 2002. (ACS Symposium Series 804).
9. *Polymer-clay nanocomposites* / Eds T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. West Sussex: John Wiley and Sons, 2000.
10. *Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeeck A.* // *Handbook of clay science* / Eds F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2006.
11. *Biswas M., Ray S.S.* // *Adv. Mater. Sci.* 2001. Vol. 155. P. 167.
12. *Alexandre M.A., Dubois P.* // *Mater. Sci. Eng. R-Reports* 2000. Vol. 28. P. 1.
13. *Letaïef S., Ruiz-Hitzky E.* // *Chem. Commun.* 2003. Vol. 24. P. 2996.
14. *Yoda S., Nagashima Y., Endo A., Miyata T., Yanagishita S., Otake K., Tsuchiya T.* // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 367.
15. *Gomez-Romero P., Sanchez C.* *Functional hybrid materials.* Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
16. *Vermogen K., Masenelli-Varlot K., Seguela R., Duchet-Rumeau J., Boucard S., Prele P.* // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38. P. 9661.
17. *Liu J., Boo W.-J., Clearfield A., Sue H.-J.* // *Mater. Manuf. Process.* 2006. Vol. 21. P. 143.
18. *Gopalkumar T.G., Lee J.A., Kontopoulou M., Parent J.S.* // *Polymer.* 2002. Vol. 43. P. 5483.
19. *Jiankun L., Yucai K., Zongneng Q., Xiao-Su Y.J.* // *Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.* 2000. Vol. 39. P. 115.
20. *Horsch S., Serhatkulu G., Gulari E., Kannan R.M.* // *Polymer.* 2006. Vol. 47. P. 7485.
21. *Помогайло А.Д.* // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. P. 60.
22. *Theng B.K.G.* *Formation and properties of clay-polymer complexes.* N.Y.: Elsevier, 1979.
23. *Olephen H.V.* *An introduction to clay colloidal chemistry.* N.Y.: Wiley-VCH, 1977.
24. *Okada A., Kojima Y., Kawasumi M., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Mater.* 1993. Vol. 8. P. 1179.

25. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Kaji K. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1994. Vol. 32. P. 625.
26. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Kaji K. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1995. Vol. 33. P. 1039.
27. Matsumura A., Komori Y., Itagaki T., Sugahara Y., Kuroda K. // Bul. Chem. Soc. Jpn. 2001. Vol. 74. P. 1153.
28. Goettler L.A., Lee K.Y., Thakkar H. // Polym. Rev. 2007. Vol. 47. P. 291.
29. Gao F. // Mater. Today. 2004. Vol. 7. P. 50.
30. Varghese S.S., Karger-Kocsis J.J. // Appl. Polym. Sci. 2004. N. 91. P. 813.
31. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. // Prog. Polym. Sci. 2008. Vol. 33. P. 1119.
32. Mehrotra V., Giannelis E.P., Ziolo R.F., Rogalskyj P. // Chem. Mater. 1992. T. 4. P. 20.
33. Помогайло А.Д. // Высокомогл. соединения. Сер. С. 2006. № 48. P. 1318.
34. Pomogailo A.D. // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41. Suppl. 1. P. S47.
35. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. P. 227.
36. Carrado K.A., Petit S., Bergaya F., Lagaly G. // Handbook of clay science / Eds F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2006.
37. Molecular sieves: Science and technology 3-th ed. / Eds H.G. Karge, J. Weitkamp. Berlin; Heidelberg, N.Y.: Springer, 2002.
38. Letaïef S., Casal B., Kebir-Ariguib N., Trabelsi-Ayadi M., Ruiz-Hitzky E. // Clay Miner. 2002. Vol. 37. P. 517.
39. Letaïef S., Martin-Luengo M.A., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. P. 401.
40. Haiyan H., Mingwang P., Xiucuo L., Xudong S., Liucheng Z. // Polym. Int. 2004. Vol. 53. P. 225.
41. Mao Q., Schleidt S., Zimmermann H., Jeschke G. // Macromol. Chem. Phys. 2007. Vol. 208. P. 2145.
42. Utracki L.A. Clay-containing polymeric nanocomposites. T. 1, 2. RAPRA: Shawbury, 2004.
43. Leroux F., Besse J.P. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3507.
44. Shen Z., Simon G.P., Cheng Y.-B. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 92. P. 2101.
45. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mühlaupt R. // Macromol. Mater. Eng. 2000. Vol. 275. P. 8.
46. Huskic M., Zigon M. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 113. P. 1182.
47. Герасин В.А. Нанокмползнты на основе простейших полиолефинов и слоистых силикатов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005.
48. Magaraphan R., Thaijaroen W., Lim-Ochakun R. // Technol. 2003. Vol. 76. P. 406.
49. Yeh J.M., Liou S.J., Lin C.Y., Cheng C.Y., Chang Y.W., Lee K.R. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 154.
50. Xie W., Xie R., Pan W., Hunter D., Keone B., Tan L., Vaia R. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 4837.
51. Moujahid E.M., Besse J.P., Leroux F. // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 3324.
52. Shi J.H., Shu X., Li M. // AIChE J. 2010. Vol. 56. P. 1352.
53. Utracki L.A., Sepehr M., Boccaleri E. // Polym. Adv. Technol. 2007. Vol. 18. P. 1.
54. Layered double hydroxides / Eds X. Duan, D.G. Evans. Berlin: Springer, 2006.
55. Miehe-Brendle J.M., Delmotte L., Le Dred R. // Microp. Mesopor. Mater. 2003. Vol. 66. P. 155.
56. Alberti G., Casciola M., Costantino U., Vivani R. // Adv. Mater. 2004. Vol. 84. P. 291.
57. Reinholdt M., Miehe-Brendle J., Delmotte L., Le Dred R. // Clay Minerals. 2005. Vol. 40. P. 177.
58. Miehe-Brendle J.M. // C. R. Chimie. 2005. Vol. 8. P. 229.

59. Mieke-Brendle J.M., Delmotte L., Le Dred R. // Solid State Sci. 2005. Vol. 7. P. 610.
60. Khan A.I., O'Hare D. // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 3191.
61. Leroux L. d'Taviot-Guého C. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3628.
62. Evans D.G., Duan X. // Chem. Commun. 2006. N 5. P. 485.
63. Ding P., Chen W., Baojun Q.U. // Prog. Nat. Sci. 2006. Vol. 16. P. 573.
64. Pcholski C., Kornowski A., Weller H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 1188.
65. Patzke G.R., Krumeich F., Nesper R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 2446.
66. Lou X.W., Zeng H.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125 (9). 2697.
67. Ebitani K., Kawabata T., Nagashima K., Mizugaki T., Kaneda K. // Green. Chem. 2000. Vol. 2. P. 157.
68. Bineesh K.V., Cho D.R., Kim S.Y., Jermy B.R., Park D.W. // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 2040.
69. Zhang G.K., Ding X.M., He F.S., Yu X.Y., Zhou J., Hu Y.J., Xie J.W. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 1026.
70. Yuan P., Yin X., He H., Yang D., Wang L., Zhu J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. Vol. 93. P. 240.
71. Villa A.L., DeVos D.E., Verpoort F., Sels B.F., Jacobs P.A. // J. Catal. 2001. Vol. 198. P. 223.
72. Motokura K., Fujita N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 9674.
73. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
74. Захарова Г.С., Волков В.Л. // Успехи химии. 2003. Vol. 72. P. 346.
75. Verissimo C., Alves O.L. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 378.
76. Помогайло А.Д. // Коллоид. журн. 2003. Vol. 67. P. 726.
77. Ooka C., Yoshida H., Suzuki K., Hattori T. // Chem. Let. 2003. Vol. 32. P. 896.
78. Mogyrosi K., Dekany I., Fendler J.H. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 2939.
79. Njuguna J., Pielichowski K., Desai S. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 947.
80. Pluta M., Paul M.A., Alexandre M., Dubois P. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2006. Vol. 44. P. 299.
81. Zhu H.Y., Ding Z., Lu C.Q., Lu G.Q. // Appl. Clay Sci. 2002. Vol. 20. P. 165.
82. Krumeich F., Muhr H.-J., Niederberger M., Bieri F., Nesper R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. Vol. 326. P. 2208.
83. Bizeto M.A., Shiguihara A.L., Constantino V.R.L. // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 2512.
84. Osada M., Sasaki T. // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 2503.
85. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словоохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 138.
86. Голубь А.С., Рупасов Д.П., Лененко Н.Д., Новиков Ю.Н. // Ж. неорг. хим. 2010. Т. 55 Р. 1239.
87. Sengupta R., Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Mukhopadhyay I.R., Auddy K., Deur A.S. // Polym. Eng. Sci. 2007. Vol. 47. P. 1956.
88. Nguyen Q.T., Baird D.G. // Adv. Polym. Technol. 2006. Vol. 25. P. 270.
89. Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Rivera C. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 1.
90. Manias E., Touny L., Wu K., Strawhecker B. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3516.
91. Mousa A., Karger-Kocsis J. // Macromol. Mater. Eng. 2001. Vol. 286. P. 260.
92. Lee S.-S., Lee C.S., Kim M.-H., Kwak S.Y., Park M., Lim S.H., Choe C.R., Kim J.J. // Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2001. Vol. 39. P. 2430.
93. Lee S.-S., Kim J. // J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys. 2004. Vol. 42. P. 246.
94. Lee S.-S., Kim J. // J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys. 2004. Vol. 42. P. 2367.
95. Ray S.S., Okamoto K., Okamoto M. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 2355.

96. Manias E., Chen H., Krishnamoorrti R., Genzer J., Kramer E.J., Giannelis E.P. // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. P. 7955.
97. Wu Z.G., Zhou C.X., Qi R.R., Zhang H.B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. 83. 2403.
98. Wu Z.G., Zhou C.X. // *Polym. Test*. 2002. Vol. 21. P. 479.
99. Galgali G., Ramesh C., Lele A. // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. P. 852.
100. Li J., Zhou C.X., Wang G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89. P. 3609.
101. Li J., Zhou C.X., Wang G., Zhao D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89. P. 318.
102. Wu D.F., Zhou C.X., Xie F., Mao D.L., Zhang B. // *Polym. Polym. Compos.* 2005. Vol. 13. P. 61.
103. Wu D.F., Zhou C.X., Xie F., Mao D.L., Zhang B. // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2199.
104. Matsubara I., Hosono K., Murayama N., Shin W., Izu N. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2004. Vol. 77. P. 1231.
105. Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L. // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 1331.
106. Kawasumi M.J. // *Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem.* 2004. Vol. 42. P. 819.
107. ACS Symposium Series 804 / Ed. R.A. Vaia. Washington: Amer. Chem. Soc., 2002.
108. Ray S.S., Okamoto M. // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1539.
109. Schmidt D.D., Shah D., Giannelis E.P. // *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.* 2002. Vol. 6. P. 205.
110. Zilg C., Dietsche F., Hoffmann B., Dietrich C., Mülhaupt R. // *Macromol. Symp.* 2001. Vol. 169. P. 65.
111. Zanetti M., Lomakin S., Camino G. // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. Vol. 279. P. 1.
112. Schadler L.S. // *Nanocomposite science and technology* / Eds P.M. Ajayan, L.S. Schadlerand, P.V. Braun. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
113. Ginzburg V.V., Singh C., Balazs A.C. // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. P. 1089.
114. Vaia R.A. // *Polymer-clay nanocomposites* / Eds T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. Chichester: John Wiley&Sons, 2000. P. 229.
115. Kim D.W., Blumstein A., Tripathy S.K. // *Chem. Mater.*, 2001. Vol. 13. P. 1916.
116. Passaglia E., Sulcis R., Ciardelli F., Malvaldi M., Narducci P. // *Polym. Int.* 2006. Vol. 54. P. 2549.
117. Магомедов Г.М., Хаширова С.Ю., Рамазанов Ф.К., Бесланеева З.Л., Мукумаев А.К. // *Высокомол. соедин. А.* 2014. Т. 56. С. 542.
118. Balazs A.C., Bicerano J., Ginzburg V.V. *Polyolefin composites* / Eds D. Nwabunma, T. Kyu. Wiley, 2008. Ch. 15.
119. Chiardelli F., Coiai S., Passaglia E., Pucci A., Rugg G. // *Polym. Int.* 2008. Vol. 57. P. 805.
120. Gómez-Romero P., Ayyad O., Suárez-Guevara J., Muñoz-Rojas D. // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14. P. 1939.
121. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R. // *Thermochim. Acta.* 2007. Vol. 453. P. 75; 2007. Vol. 454. P. 1.
122. Wark M. // *The porphyrin handbook* / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. V. 17. Phtalocyanines: Properties and materials. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 247.
123. Ogoshi T., Itoh H., Kim K.-M., Chujo Y. // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. P. 334.
124. Anderson K., Sinsawat A., Vaia R., Farmer B.L. // *J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.* 2005. Vol. 43. P. 1014.
125. Sinsawat A., Anderson K.L., Vaia R.A., Farmer B.L. // *J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.* 2003. Vol. 41. P. 3272.
126. Pandey R.B., Farmer B.L. // *J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.* 2009. Vol. 47. P. 2487.
127. Li H., Yu Y., Yang Y. // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2016.
128. Choi Y.S., Ham H.T., Chung I.J. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 2522.

129. *Choi Y.S., Xu M., Chung I.J. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6989.*
130. *Moghbeli M.R., Mehdizadeh N. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 123. P. 2064.*
131. *de Paiva L.B., Morales A.R., Diaz F.R.V. // Appl. Clay Sci. 2008. Vol. 42. P. 8.*
132. *Kim Y.K., Choi Y.S., Wang K.H., Chung I. // J. Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 4990.*
133. *Xie W., Hwu J.M., Jiang G.J., Buthelezi T.M., Pan W. // Polym. Eng. Sci. 2003. Vol. 43. P. 214.*
134. *Feng W., Sun E., Fujii A., Wu H., Niihara K., Yoshino K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. Vol. 73. P. 2627.*
135. *Moujahid E.M., Leroux F., Dubois M., Besse J.P. // C. R. Chimie. 2003. Vol. 62. P. 259.*
136. *Ding P., Qu B. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 101. P. 3758.*
137. *Vieille L., Moujahid E.M., Taviot-Guého C., Cellier J., Besse J.P. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65. P. 385.*
138. *Rzayev Z.M.O., G  ner A., S  ylemez E.A., Kavlak S. // Polym. Adv. Technol. 2011. Vol. 22. P. 1349.*
139. *Rzayev J. // Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 2135.*
140. *Huang K., Rzayev J. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 6880.*
141. *Zhao L., Byun M., Rzayev J. // Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 9027.*
142. *Rzayev Z.M.O., S  ylemez E.A., Davarciog  lu B. // Polym. Adv. Technol. 2011. Vol. 23. P. 278.*
143. *Matsumoto A., Odani T. // Macromol. Rapid Commun. 2001. Vol. 22. P. 1195.*
144. *Matsumoto A. // Polym. J. 2003. Vol. 35. P. 93.*
145. *Matsumoto A. // Top. Curr. Chem. 2005. Vol. 254. P. 263.*
146. *Matsumoto A., Sada K., Tashiro K., Miyata M., Tsubouchi T., Tanaka T., Odani T., Nagahama S., Tanaka T., Inoue K., Saragai S., Nakamoto S. // Angew. Chem. 2002. Vol. 114. P. 2612.*
147. *Matsumoto A., Odani T., Chikada M., Sada K., Miyata M. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 11122.*
148. *Matsumoto A., Nagahama S., Odani T. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 9109.*
149. *Tanaka T., Matsumoto A. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 9676.*
150. *Nagahama S., Tanaka T., Matsumoto A. // Angew. Chem. 2004. Vol. 116. P. 3899; Angew. Chem., Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 3811.*
151. *Oshita S., Tanaka T., Matsumoto A. // Chem. Let. 2005. Vol. 34. P. 1442.*
152. *Sozzani P., Bracco S., Comotti A., Simonutti R., Camurati I. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 12881.*
153. *Sozzani P., Bracco S., Comotti A., Mauri M., Simonutti R., Valsesia P. // Chem. Commun. 2006. P. 1921.*
154. *Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. Т. 71. P. 5.*
155. *Chan S.-H., Lin Y.-Y., Ting C. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 8910.*
156. *Mariott W., Escude N., Chen E.Y.-X. // J. Polym. Pt. A. Polym. Chem. 2007. Vol. 45. P. 2581.*
157. *Mariott W.R., Chen E.Y.-X. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 15726.*
158. *Jin Y.H., Park H.J., Im S.S., Kwak S.Y., Kwak S. // Macromol. Rapid. Commun. 2002. Vol. 23. P. 135.*
159. *Shin S.-Y.A., Simon L.C., Soares J.B.P., Scholz G. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 5317.*
160. *He A., Wang L., Li J., Dong J., Han C.A. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 1767.*
161. *Zulfiqar S., Lieberwirth I., Ahmad Z., Sarwar M.I. // Polym. Eng. Sci. 2008. Vol. 48(8). P. 1624.*
162. *Zulfiqar S., Ahmad Z., Sarwar M. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 1720.*
163. *Agag T., Takeichi T. // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 7083.*

164. *Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y.H., Kataka T., Tateyama H. // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 3887.*
165. *Zeng C., Lee L.J. // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 4098.*
166. *Kim D.W., Blumstein A., Liu H., Downey M.J., Kumar J., Tripathy S.K. // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 38. P. 1405.*
167. *Sahoo S.K., Kim D.W., Kumar J., Blumstein A., Cholli A.L. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 2777.*
168. *Casciola M., Donnadio A., Pica M., Valentini V., Piaggio P. // Macromol. Symp. 2005. Vol. 230. P. 95.*
169. *Gatta G.D., Masci S., Vivani R. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 1215.*
170. *Singhal R., Datta M. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 103. P. 3299.*
171. *Wang L., Rocci-Lane M., Brazis P., Kannewurf C.R., Kim Y., Lee W., Choy J.-H., Kanatzidis M.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 6629.*
172. *Boyano I., Bengoechea M., de Meatza I., Miguel O., Cantero I., Ochoteco E., Grande H., Lira-Cantu M., Gomez-Romero P. // J. Power. Sources. 2007. Vol. 174(2). P. 1206.*
173. *Boyano I., Bengoechea M., de Meatza I., Miguel O., Cantero I., Ochoteco E., Rodriguez J., Lira-Cantu M., Gomez-Romero P. // J. Power Sources. 2007. Vol. 166(2). P. 471.*
174. *Rolison D.R., Dunn B. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 963.*
175. *Gapeev A., Yang C.N., Klippenstein S.J., Dunbar R.C. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. P. 3246.*
176. *Shouji E., Buttry D.A. // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 669.*
177. *Kulesza P.J., Chojak M., Miecznikowski K., Lewera A., Malik M.A., Kuhn A. // Electrochem. Commun. 2002. Vol. 4(6). P. 510.*
178. *Adamczyk L., Kulesza P.J., Miecznikowski K., Palys B., Chojak M., Krawczyk D. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152(3). P. E98.*
179. *Vaillant J., Lira-Cantu M., Cuentas-Gallegos K., Casañ-Pastor N., Gómez-Romero P. // Prog. Solid. State. Chem. 2006. Vol. 34. P. 147.*
180. *Subramanian V., Zhu H.W., Vajtai R., Ajayan P.M., Wei B.Q. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109(43). P. 20207.*
181. *Gomez-Romero P., Chojak M., Cuentas-Gallegos A.K., Asensio J.A., Kulesza P.J., Casañ-Pastor N., Lira-Cantu M. // Electrochem. Commun. 2003. Vol. 5(2). P. 149.*
182. *Cuentas-Gallegos A.K., Lira-Cantu M., Casañ-Pastor N., Gomez-Romero P. // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 15. P. 1125.*
183. *Wangi T., Liu W., Tian J., Shao X., Sun D. // Polym. Comp. 2004. Vol. 25. P. 111.*
184. *Soares B.G., Oliveira M., Zaioncz S., Gomes A.C., Silva A.A., Santos K.S., Mauler R.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 119. P. 505.*
185. *Pourabas B., Raesi V. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 5533.*
186. *Dillon D.R., Tenneti K.K., Li C.Y., Ko F.K., Sics I., Hsiao B.S. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 1678.*
187. *Qiu L., Chen W., Qu B.J. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 922.*
188. *Filippi S., Mameli E., Marazzato C., Magagnini P. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 1645.*
189. *Burgentzle D., Duchet J., Gerard J.F., Jupin A., Fillon B. // J. Colloid. Interface Sci. 2004. Vol. 278. P. 26.*
190. *Song M.K., Kim Y.M., Kim Y.T., Rhee H.W., Smirnova A., Sammes N.M., Fenton J.M. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153A. P. 2239.*
191. *Ghosh A.K., Woo E.M. // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 4749.*
192. *Wang T.L., Hwang W.S., Yeh M.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 104. P. 4135.*
193. *Sridhar V., Tripathy D.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 101. P. 3630.*
194. *Liang G., Xu J., Bao S., Xu W. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 9. P. 3974.*

195. Acharya H., Srivastava S.K., Bhowmick A.K. // Polym. Eng. Sci. 2006. Vol. 48. P. 837.
196. Frounchi M., Dadbin S., Salehpour Z., Noferesti M. // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 282. P. 142.
197. Valsecchi R., Vigano M., Levi M., Turri S. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102. P. 4484.
198. Zhang L., Wan M. // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 107. P. 6748.
199. Someya Y., Shibata M. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 4891.
200. Daniel I.M., Miyugawa H., Gdoutos E.E., Luo J.J. // Exp. Mech. 2003. Vol. 43. P. 348.
201. Rzayev Z.M.O., Yilmazbayhan A., Alper E. // Adv. Polym. Technol. 2007. Vol. 26. P. 41.
202. Söylemez E., Aylak N.C., Rzayev Z.M.O. // eXPRESS Polym. Let. 2008. Vol. 2. P. 639.
203. Tjong S.C. // Mater. Sci. Eng. 2006. Vol. 53. P. 73.
204. Can H.K., Rzayev Z.M.O., Güner A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. P. 4009.
205. Chen W., Feng L., Qu B. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 368.
206. Ohtake T., Takamitsu Y., Ito-Akita K., Kanie K., Yoshizawa M., Mukai T., Ohno H., Kato T. // Macromolecules. 2000. Vol. 33. P. 8109.
207. Grady B.P., Rhodes C.P., York S., Frech R.E. // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 8523.
208. Choi D., Kader M.A., Cho B.H., Huh Y., Nuh Y., Nah C. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 98. P. 1688.
209. Kelarakis A., Giannelis E.P., Yoon K. // Polymer. 2007. Vol. 48. P. 7567.
210. Wanjale S.D., Jog J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. P. 3233.
211. Sadhu S., Bhowmick A.K. // Rubber Chem. Technol. 2005. Vol. 78. P. 321.
212. Liang Y.-R., Cao W.-L., Zhang X.-B., Tan Y.-J., He S.-J., Zhang L.-Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 112. P. 3087.
213. Karger-Kocsis J., Wu C.-M. // Polym. Eng. Sci. 2004. Vol. 44. P. 1083.
214. Santos K.S., Liberman S.A., Ovieda M.A.S., Mauler R.S. // J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys. 2008. Vol. 46. P. 2519.
215. Joo J.H., Shim J.H., Choi J.H., Choi C.-H., Kim D.-S., Yoon J.-S. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 109. P. 3645.
216. Liu L., Jia D., Luo Y., Guo B. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 100. P. 1905.
217. Ristolainen N., Vainio U., Paavola S., Torkkeli M. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 43. P. 1892.
218. Kim S.H., Chung J.W., Kang T.J., Kwak S.Y., Suzuki T. // Polymer. 2007. Vol. 48. P. 4271.
219. Kang D., Kim D., Yoon S.-H., Kim D., Barry C., Mead J. // Macromol. Mater. Eng. 2007. Vol. 292. P. 329.
220. Kurata M., Tsunashima Y. // Polymer Handbook / Eds. J. Brandrup, E.H. Immergut. N.Y.: Wiley-Interscience, 1989. P. 381. (Section VII).
221. Wu D., Zhou C., Zheng H. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 99. P. 1865.
222. Wang Z.M., Nakajima H., Manias E., Chung T.C. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 8919.
223. Ding P., Qu B. // Polym. Eng. Sci. 2006. Vol. 46. P. 1153.
224. Zhang S., Hull T.R., Horrocks A.R., Smart G., Kandola B.K., Ebdon J., Joseph P., Hunt B. // Polym. Degrad. Stab. 2007. Vol. 92. P. 727.
225. Ji Y., Li B., Ge S., Sokolov J.C., Rafailovich M.H. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 1321.
226. Costa F.R., Goad M.A., Wagenknecht U., Heinrich G. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 4447.

227. *Costa F.R., Wagenknecht U., Jehnichen D., Goad M.A., Heinrich G.* // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 1649.
228. *Costantino U., Gallipoli A., Rocchetti M., Camino G., Bellucci F., Frache A.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. Vol. 90. P. 586.
229. *Wang D., Zhu J., Wilkie C.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. Vol. 80. P. 171.
230. *Lertwimolnun W., Vergnes B.* // Polym. Eng. Sci. 2006. Vol. 46. P. 315.
231. *Mainil M., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. Vol. 6. P. 337.
232. *Osman M.A., Rupp P.J.E., Suter U.W.* // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 8202.
233. *Chrissopoulou K., Altintzi I., Anastasiadis S.H., Giannelis E.P., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Theophilon N.* // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 12440.
234. *Parija S., Nayak S.K., Verma S.K., Tripathy S.S.* // Polym. Compos. 2004. Vol. 25. P. 646.
235. *Chen K.H., Yang S.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86. P. 414.
236. *Yeh J.M., Liou S.J., Lin C.Y., Cheng C.Y., Chang Y.W., Lee K.B.* // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 154.
237. *Güldoğan Y., Egr S.I., Rzaev Z.M.O., Pişkin E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 92. P. 3675.
238. *Yeh J.M., Liou S.J., Lai C.Y., Wu P.C., Tsai T.Y.* // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1131.
239. *Nasegawa H., Okamoto M., Usuki A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 93. P. 758.
240. *Tidjani A., Wald O., Pohl M.-M., Henschel M.P., Schartel B.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. Vol. 82. P. 133.
241. *Koo C.M., Kim M.J., Choi S.M.N., Kim O., Chung I.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 88. P. 1526.
242. *Xu W., Liand G., Wang W., Tang S., He P., Pan W.-P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 88. P. 3093.
243. *Rzaev Z.M.O., Güner A., Can H.K., Asici A.* // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 5599.
244. *Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A.* // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 1303.
245. *Zhang J., Wilkie C.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. Vol. 80. P. 163.
246. *Tang Y., Hu Y., Wang S.F., Gui Z., Chen Z., Fan W.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2002. Vol. 78. P. 555.
247. *Gilman J.W., Jackson C.J., Morgan A.B., Harris J.R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Philips S.H.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1866.
248. *Böhning M., Goering H., Fritz A., Brzezinka K.-W., Turkey G., Schönhals A., Schar-
tel B.* // Macromolecules. 2005. Vol. 38. P. 2764.
249. *Xu J.T., Wang Q., Fan Z.Q.* // Eur. Polym. J. 2005. Vol. 41. P. 3011.
250. *Valentini L., Biagiotti J., López-Manchado M.A., Santucci S., Kenny J.M.* // Polym. Eng. Sci. 2004. Vol. 44. P. 303.
251. *Rzaev Z.M.O., Yilmazbayhan A., Alper E.* // Adv. Polym. Techn. 2007. Vol. 26. P. 41.
252. *Perrin-Sarazin F., Ton-That M.T., Bureau M.N., Denault J.* // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 11624.
253. *Garicia-López D., Picqazo O., Merino J.C., Pastor J.M.* // Eur. Polym. J. 2003. Vol. 39. P. 945.
254. *Jeon C.H., Ryu S.H., Chang Y.W.* // Polym. Int. 2003. Vol. 52. P. 153.
255. *Wang Y., Chen F., Li Y., Wu K.* // Soc. Plast. Eng. Ann. Tech. Conf. 2003. Vol. 61. P. 3670.
256. *Nara K.A.* // Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf. Proc. 2003. Vol. 61. P. 3717.
257. *Liu X., Wu Q.* // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 10013.
258. *Zang Y., Lee J., Rhee J.M., Rhee K.Y.* // Compos. Sci. Technol. 2004. Vol. 64. P. 1383.
259. *Zang Y., Lee J., Jang H., Nah C.* // Compos. 2004. Vol. 35. P. 133.

260. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang S.K.D., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. // *Polymer*. 2001. Vol. 41. P. 9513.
261. Zanetti M., Camino G., Mühlaupt R. // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. Vol. 74. P. 413.
262. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mühlaupt R. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 4501.
263. Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falqui L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2002. Vol. 77. P. 299.
264. Bellucci F., Camino G., Frache A., Ristori V., Sorrentino L., Iannace S., Bian X., Guardasole M., Vaccaro S. // *e-Polymer*. 2006. P. 014.
265. Ratnayake U.N., Haworth B., Hourston D.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 112. P. 320.
266. Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Dubois P. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2001. Vol. 22. P. 643.
267. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 9819.
268. Suh I.S., Ryu S.H., Bae J.H., Chang Y.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 94. P. 1057.
269. Yoon J.T., Jo W.H., Lee M.S., Ko M.B. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 329.
270. Zhang Q., Fu Q., Jiang L., Lei Y. // *Polym. Int.* 2000. Vol. 49. P. 1561.
271. Yilmazer U., Ozden G. // *Polym. Compos.* 2006. Vol. 27. P. 249.
272. Frankowski D.J., Khan S.A., Spontak R.J. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1286.
273. Vacatello M. // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. P. 1946.
274. Tanoue S., Utracki L.A., Garcia-Rejon A., Tatibouët J., Cole K.C., Kamal M.R. // *Polym. Eng. Sci.* 2004. Vol. 44. P. 1046.
275. Chen D.Z., Yang H.Y., He P.S., Zhang W.A. // *Compos. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. P. 1593.
276. Li Y.Q., Ishida H. // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38. P. 6513.
277. Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Mühlaupt R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. P. 57.
278. Vaia R.A., Giannelis E.P. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 1281.
279. Morgan A.B., Harris R.H., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W. // *Fire Mater.* 2002. Vol. 26. P. 247.
280. Monticelli O., Musina Z., Frache A., Bellucci F., Camino G., Russo S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. Vol. 92. P. 370.
281. Zanetti M. // *Polym. Nanocomposites*. 2006. P. 253.
282. Lewin M., Pearce E.M., Levon K., Mey-Marom A., Zammarano M., Wilkie C.A., Jang B.N. // *Polym. Adv. Technol.* 2006. Vol. 17. P. 226.
283. Bharadwaj R.K. // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. P. 9189.
284. Ломакин С.М., Зауков Г.Е. // *Высокомогл. соединения. Б.* 2005. Т. 47. P. 105.
285. Patio-Soto A.P., Sanchez-Valdes S., Ramos-Devalle L.F. // *J. Polym. Sci. Pt. Polym. Phys.* 2008. Vol. 46. P. 190.
286. Chen G., Chen X., Lin Z., Ye W. // *J. Mater. Sci. Let.* 2002. Vol. 18. P. 1761.
287. Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M., Xie W., Pan W.P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 83. P. 1702.
288. Munusamy Y., Ismail H., Mariatti M., Ratnam C.T. // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2009. Vol. 15. P. 244.
289. Lee S.-S., Hur M.H., Yang H., Lim S., Kim J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101. P. 2749.
290. Lee W.-F., Jou L.-L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 94. P. 74.
291. Peprnicek T., Duchet J., Kovarova L., Malac J., Gerard J.F., Simonik J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. Vol. 91. P. 1855.
292. Souza M.A., Pessan L.A., Rodolfo N. // *J. Polimeros*. 2006. Vol. 16. P. 257.

293. Yoo Y., Kim S.-S., Won J.C., Choi K.-Y., Lee J.H. // Polym. Bull. 2004. Vol. 52. P. 373.
294. Dietrich B. // J. Vinyl Addit. Tech. 2001. Vol. 7. P. 168.
295. Wan C., Qiao X., Zhang Y., Zhang Y. // Polym. Test. 2003. Vol. 22. P. 453.
296. Xie X.L., Li R.K.Y., Liu Q.X., Mai Y.W. // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 2793.
297. Kovarova L., Kalendova A., Gerard J.F., Malac J., Simonik J., Weiss Z. // Macromol. Symp. 2005. Vol. 221. P. 105.
298. Hu H., Pan M., Li X., Shi X., Zhang L. // Polym. Int. 2004. Vol. 53. P. 225.
299. Romero-Guzman M.E., Romo-Uribe A., Ovalle-Garcia E., Olayo R., Cruz-Ramos C.A. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 1168.
300. Jawahar P., Balasubramanian M. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. Vol. 6. P. 3973.
301. Chandradass J., Kumar M.R., Velmurugan R. // Mater. Let. 2007. Vol. 61. P. 4385.
302. Kwiatkowski J., Whittaker A.K. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2001. Vol. 39. P. 1678.
303. Mironi-Harpaz I., Narkis M., Siegmann A. // Polym. Eng. Sci. 2005. Vol. 45. P. 174.
304. Binette M.-J., Detellier C. // J. Chem. 2002. Vol. 80. P. 1708.
305. Oriakhi C.O., Lerner M. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 2016.
306. She Z., Simon G.P., Cheng Y.-B. // Polymer Eng. Sci. 2002. Vol. 42. P. 2369.
307. Aranda P., Mosqueda Y., Perez-Cappe E., Ruiz-Hitzky E. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2003. Vol. 41. P. 3249.
308. Opara-Krasovec U., Jese R., Orel B., Drazic G. // Monat. Chem. 2002. Vol. 133. P. 1115.
309. Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato A. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 2933.
310. Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 9929.
311. Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter M., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 5915.
312. Sarwar M.I., Zulfiqar S., Ahmad Z. // Colloid. Polym. Sci. 2007. Vol. 285. P. 1733.
313. Lepoittevin B., Pantoustier N., Alexandre M., Calberg C., Jerome R., Dubois P. // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 3528.
314. VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3781.
315. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Pollet E., Lepoittevin B., Alexandre M., Dubois P. // Polymer. 2001. Vol. 44. P. 2271.
316. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 1995. Vol. 33. P. 1047.
317. Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T. // Fire Mater. 2000. Vol. 24. P. 201.
318. Akkapeddi M.K. // Polym. Compos. 2000. Vol. 21. P. 576.
319. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Mater. Res. 1993. Vol. 8. P. 1174.
320. Zulfiqar S., Ishaq M., Ahmad Z., Sarwar M.I. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 49. P. 1195.
321. Zulfiqar S., Ishaq M., Sarwar M.I. // Surf. Interface Anal. 2008. Vol. 40. P. 1195.
322. Fornes T.D., Paul D.R. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 3945.
323. Wu S., Wang F., Ma C.M., Chang W., Kuo C., Kuan H., Chen W. // Mater. Let. 2001. Vol. 49. P. 327.
324. Sarwar M.I., Zulfiqar S., Ahmad Z. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. Vol. 45. P. 89.
325. Zulfiqar S., Ahmad Z., Sarwar M.I. // Colloid. Polym. Sci. 2007. Vol. 285. P. 1749.
326. Tyan K.H., Wei T., Hsieh E. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2000. Vol. 38. P. 2873.
327. Fong H., Liu W., Wang C.S., Vaia R.A. // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 775.
328. Vlasveld D.P.N., Bersee H.E.N., Picken S.J. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 10269.

329. *Li L., Bellan L.M., Craighead H.G., Frey M.W.* // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 6208.
330. *Liang Y., Xia X., Luo Y., Jia Z.* // Mater. Let. 2007. Vol. 61. P. 3269.
331. *Zulfiqar S., Lieberwirth I., Sarwar M.I.* // Chem. Phys. 2008. Vol. 344. P. 202.
332. *Zulfiqar S., Sarwar M. I.* // High Perform. Polym. 2009. Vol. 21. P. 3.
333. *Vlasveld D.P.N., Parlevliet P.P., Bersee H.E.N., Picken S.J.* // Appl. Sci. Manuf. 2005. Vol. 36. P. 1.
334. *Liu T., Lim K.P., Tjiu W.C., Pramoda K.P., Chen Z.-K.* // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 3529.
335. *Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.-G., Hsiao B.S.* // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 1621.
336. *Morgan A.B., Gilman J.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 87. P. 1329.
337. *Yudin V.E., Divoux G.M., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M.* // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 10866.
338. *Chow W.S., Mohd I.Z.A.* // eXPress Polym. Let. 2015. Vol. 9. P. 211.
339. *Li Y., Shimizu H.* // Macromol Rapid Commun. 2005. Vol. 26. P. 710.
340. *Dayma N., Satopathy B.K.* // Mater. Design. 2012. Vol. 33. P. 510.
341. *Chow W.S., Mohd I.Z.A., Ishiaku U.S., Karger-Kocsis J., Apostoloo A.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 175.
342. *Kusmono T., Mohd I.Z.A., Chow W.S., Takeichi T., Rochmadi A.* // Eur. Polym. J. 2008. Vol. 44. P. 1023.
343. *Maimir S., Razavi A.M., Hemmati M., Tehrani A.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125. P. E503.
344. *Ogunniran E.S., Sadiku R., Ray S.S., Luruli N.* // Macromol. Mater. Eng. 2012. Vol. 297. P. 627.
345. *Tjong S.C., Bao S.P.* // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2005. Vol. 43. P. 585.
346. *Li Y.J., Shimizu H.* // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 7381.
347. *Mehrabzadeh M., Kamal M.R.* // Polym. Eng. Sci. 2004. Vol. 44. P. 1152.
348. *Zheng H., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 92. P. 638.
349. *Usuki A., Tukigase A., Kato M.* // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 2185.
350. *Sadhu S., Bhowmick A.K.* // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2004. Vol. 42. P. 1573.
351. *Sadhu S., Bhowmick A.K.* // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2005. Vol. 43. P. 1854.
352. *Kader M.A., Kim K., Lee Y.S., Nah C.J.* // Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 734.
353. *Das A., Jurk R., Stöckelhuber K.W., Heinrich G.* // Macromol. Mater. Eng. 2008. Vol. 293. P. 479.
354. *Das A., Jurk R., Stöckelhuber K.W., Heinrich G.* // Express Polym. Let. 2007. Vol. 1. P. 717.
355. *Tiwari R.R., Khilar K.C., Natarajan U.* // Appl. Clay Sci. 2008. Vol. 38. P. 203.
356. *Siengchin S., Karger-Kocsis J., Thomann R.* // Express Polym. Let. 2008. Vol. 2. P. 746.
357. *Wang J., Yang K., Xu N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 123. P. 1293.
358. *Celine L., Fabien M., Michael A., Philippe D.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. Vol. 9. P. 2731.
359. *He G., Chen Y., Zhang M.M., Wang D.X., Cong K., Fan H.B., Zhou F.* // J. Polym. Mater. Sci. Eng. 2011. Vol. 27. P. 150.
360. *Mark W.S., Keith T.S., Duan L.O.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2008. Vol. 18. P. 364.
361. *Maged A.O., Vikas M., Massimo M.* // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 9851.
362. *Gatos K.G., Thomann R., Karger-Kocsis J.* // Polym. Int. 2004. Vol. 53. P. 1191.
363. *Morgan A.B.* // Mater. Matters. 2007. Vol. 2. P. 20.
364. *Lee A.-R., Park H.-M., Lim H., Kang T., Li X., Cho W.-J., Ha C.-S.* // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 2495.

365. *Ishida H., Campbell S., Blackwell J. // Chem. Mater. 2000. Vol. 2. P. 1260.*
366. *Hyun Y.H., Lim S.T., Choi H.J., Jhon M.S. // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 8084.*
367. *Ash B.J., Schadler L.S., Siegel R.W. // Mater. Let. 2002. Vol. 55. P. 83.*
368. *Wang J.-C., Chen Y.-H., Chen R.-J. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2007. Vol. 45. P. 519.*
369. *Han B., Cheng A.M., Ji G.D., Wu S.S., Shen J. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 2536.*
370. *Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W. // Polym. Eng. Sci. 1999. Vol. 39. P. 1993.*
371. *Zilg C., Thomann R., Finter J., Mulhaupt R. // Macromol. Mater. Eng. 2000. Vol. 280/281. P. 41.*
372. *Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. // Acta Mater. 2006. Vol. 54. P. 1833.*
373. *Chozhan C.K., Alagar M., Gnanasundaram P. // Polym. Comp. 2008. Vol. 16. P. 283.*
374. *Chozhan C.K., Alagar M., Sharmila R.J., Gnanasundaram P. // J. Polym. Res., 2007. Vol. 14. P. 319.*
375. *Premkumar S., Chozhan C.K., Alagar M. // Polym. Eng. Sci. 2009. Vol. 49. P. 747.*
376. *Lee S.M., Hwang T.R., Song Y.S., Lee J.W. // Polym. Eng. Sci. 2004. Vol. 44. P. 1170.*
377. *Quarmyne M., Chen W. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 2533.*
378. *He M.Q., Bao L.L., Sun K.Y., Zhao D.X., Li W.B., Xia J.X., Li H.M. // eXPress Polym. Let. 2014. Vol. 8. P. 850.*
379. *Babazadeh M., Gohari F.R., Olad A. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 123. P. 1922.*
380. *Deng F., Li Y., Luo X., Yang I., Tu X. // Colloid Surf. Sci. A. 2012. Vol. 395. P. 183.*
381. *Inumaru K., Marashima M., Kasahara T., Yamanaka S. // Appl. Catal. B. 2004. Vol. 52. P. 275.*
382. *Tu H., Ye L. // Polym. Adv. Technol. 2009. Vol. 20. P. 21.*
383. *Чмүтин И.А., Бревнов П.Н., Сабирова Г.Р., Назирова О.Д., Рывкина Н.Г., Новоклюшова Л.Н. // Нанотехника. 2011. Т. 3. P. 33.*
384. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. Vol. 306. P. 666.*
385. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 2002. Vol. 51. P. 1.*
386. *Reina A., Jia X.T., Ho J., Nezich D., Son H.B., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. // Nano Let. 2009. Vol. 9. P. 30.*
387. *Zhang Y.B., Tan Y.W., Stormer H.L., Kim P. // Nature. 2005. Vol. 438. P. 201.*
388. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. // Nature. 2005. Vol. 438. P. 197.*
389. *Zhan D., Sun L., Ni Z.H., Liu L., Fan X.F., Wang Y., Yu T., Lam Y.M., Huang W., Shen Z.X. // Adv. Funct. Mater. 2010. Vol. 20. P. 3504.*
390. *Mazin I.I., Balatsky A.V. // Philosoph. Magaz. Let. 2010. Vol. 90. P. 731.*
391. *Nath M., Rao C.N.R. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 4841.*
392. *Lerner M., Oriakhi C. // Handbook of layered materials / Eds S. Auerbach, K.A. Car-rado, P. Dutta. N.Y.: Marcel Dekker, 2004.*
393. *Benavente E., Santa Ana M.A., Gonzalez G. // Phys. Status Solidi B-Basic Res. 2004. Vol. 241. P. 2444.*
394. *Mirabal N., Aguirre P., Santa Ana M.A., Benavente E., Gonzalez G. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 2123.*
395. *Santa Ana M.A., Benavente E., Gómez-Romero P., González G. // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 307.*
396. *Alberti G., Casciola M., Pica M., Di Cesare G. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2003. Vol. 984. P. 208.*
397. *Tsai H.-L., Schindler J.L., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 875.*

398. *Hanaoka T., Tago T., Wakabayashi K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2001. Vol. 74. P. 1349.
399. *Zeng J.-H., Yang J., Zhu Y., Liu Y.-F., Qian Y.-T., Zheng H.-G.* // Chem. Commun. 2001. Vol. 15. P. 1332.
400. *Winiarz J.G., Zhang L., Park J., Prasad P.N.* // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 967.
401. *Qiao Z., Xie Y., Chen M., Xu J., Zhu Y., Qian Y.* // Chem. Phys. Let. 2000. Vol. 321. P. 504.
402. *Guo W., Li J.J., Wang Y.A., Peng X.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 3901.
403. *Li L., Beniash E., Zubarev E.R., Xiang W., Rabatic B.M., Zhang G., Stupp S.I.* // Nature Materials. 2003. Vol. 2. P. 689.
404. *Tjong S.C., Meng Y.Z.* // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 1109.
405. *Ranmohotti K.G.S., Josepha E., Choi J., Zhang J., Wiley J.B.* // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 442.
406. *He W., Huang J., Sun X.F., Frontier A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 300.
407. *Tarasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B., Gaponov Yu.A., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R., Shatskaya S.S.* // J. Mater. Synth. Proc. 2000. Vol. 8. P. 21.
408. *Котельникова Н.Е., Вегнер Г., Паакари Т., Серимаа Р., Демидов В.Н., Серебряков А.С., Щукарев А.В., Грибанов А.В.* // Ж. общ. хим. 2003. Т. 73. Р. 447.
409. *Uskokovic V., Uskokovic D.P.* // J. Biomed. Mater. Res. Pt. B. Appl. Biomater. 2011. Vol. 96B. P. 152.
410. *Shellman J.A., Reese H.R.* // Biopolymers. 1996. Vol. 39. P. 161.
411. *Snyder R.D., Ewing D.E., Hendry L.B.* // Environmental and Molecular Mutagenesis. 2004. Vol. 44. P. 163.
412. *Park N.-G.* // Mater. Today. 2014. Vol. 18. P. 65.

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Введение

В этой главе на примере различных типов металлополимерных прекурсоров анализируется один из удобных, хорошо воспроизводимых и легко контролируемых методов формирования нанокомпозитов – термолиз.

Термическое разложение органических (металло)полимеров – конденсированных систем, имеет долголетнюю предысторию. Во время Второй мировой войны по заказу Военно-воздушных сил в США была развернута программа поиска полимеров, устойчивых до 870 К (цит. по [1]). Прежде всего, внимание было обращено на координационные металлополимеры, поскольку к тому времени имелись факты повышения устойчивости органических соединений при координационном связывании с ионами металлов. Так, N-оксиэтилэтилендиамин быстро разрушается горячей азотной кислотой, однако его комплекс с Co(II) выдерживает длительное, в течение нескольких часов кипячение с концентрированной азотной кислотой без признаков разложения. Подобно этому *бис*-кстоимин, разлагающийся при умеренных температурах, формирует комплекс с медью, медленно деструктирующий только при 620 К. И хотя в то время поиски термостойких координационных полимеров успехом не увенчались (в некоторых случаях формировались очень короткие цепи, в других – происходило разрушение органических групп, связывающих металлы и др.), они инициировали исследования в этой области, приведшие в последние годы к получению металлополимерных нанокомпозитов.

В настоящее время найдены многочисленные пути получения композитов типа ядро/оболочка (например, методы сонохимического синтеза [2], электрохимические [3], лазер-индуцированные в расплаве [4], инициирующие каталитический рост [5, 6], транспорт в паровой фазе [7], ИК-пиролиз [8, 9], широко распространенные методы полимерного золь-гель синтеза [10], интеркаляции, “мокрые” химические методы [11, 12]) и многие другие [13–15]). Однако наиболее простым, эффективным, экономичным и универсальным является метод контролируемого термолиза (температурная область – 500–1300 К). Как правило, этот процесс является также экологически чистым. Кроме того, термолиз – одно из практических направлений утилизации полимерных отходов. Интереснейшее его приложение – получение углеродных наноматериалов (например, одно- и многостенных нанотрубок, наностержней, наносфер и т.п.), при этом в зависимости от природы полимера и условий формирования возможны различные углеродные структуры – графито- или алмазоподобные.

Термическая стабильность полимера определяется верхней температурой эксплуатации и связана с кинетическими параметрами – начальной температурой деструкции и ее скоростью [16]. Это знание дает ценную информацию

для использования, а также хранения полимеров [17]. Термолиз полимеров – сложный процесс, в ходе которого проявляется весь спектр химических превращений полимеров: деструкция, сшивание цепей, превращение функциональных групп и внутримолекулярные перегруппировки. Хотя изучение кинетики термолиза полимеров проводится с середины XX в. [18], приведем здесь наиболее интересные недавние источники (например, [19–21] и имеющаяся в них литература).

Пути осуществления термолиза полимеров разнообразны [22–24]. На этой стадии в полимеры удобно вводить различные добавки, в том числе и металлосодержащие, которые как изменяют механизм термолиза, так и приводят к получению целого ряда интересных продуктов, например полимер-производной керамики. Термолизом поливинилового спирта (ПВС), например, получают подобные полиацетилену полимеры, содержащие систему сопряженных связей. Введение в ПВС добавок формиата свинца и висмута, оксалата серебра, иодида калия или гидроксида натрия превращает его в допированный сопряженный полимер [25]. Формирующиеся наночастицы металла способствуют переносу электрона между цепями полимера и таким образом увеличивают его проводимость. Добавки TiO_2 , ZnO или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывают существенное влияние на термолиз акриловых и фторсодержащих полимеров и сополимеров (340–390 К) [26].

Другими словами, внедрение (химическое или физическое) в полимер металлосодержащих прекурсоров как способ стабилизации его реакционной способности – успешно и интенсивно развиваемая область исследований, связанная с получением новых материалов и композитных систем. Преимуществом такого подхода является возможность сочетать в одной стадии синтез высокодисперсных частиц при их относительно высокой концентрации и стабилизирующей полимерной оболочки с определенной технологической простотой и достаточной контролируемостью.

Формально способы получения таких композитов можно разделить на несколько групп; одна из основных – термолиз легкоразлагаемых (как самостоятельно, так и в объеме полимерной матрицы) металлообразующих предшественников (карбониллов, нитрозиллов, тиолатов, солей, включая карбоксилаты насыщенных кислот, металлоорганических и комплексных соединений, а также металлохелатов), из продуктов деструкции лигандного окружения которых образуется стабилизирующая наночастицы оболочка, как правило, полимерного типа. Не менее распространено введение металлосодержащих порошков различной степени дисперсности в готовые полимерные матрицы, смешение их с олигомерами, гетероагглюляция на полимерные порошки, пленки, волокна, напыление, упаривание растворителя, отверждение расплавов в жидких средах, экстракционное замещение и т.п. Эти подходы имеют целый ряд существенных недостатков: в частности, статистический характер распределения металлосодержащих частиц в матрице, их пространственная неоднородность, неконтролируемость взаимодействий на уровне дисперсная фаза – полимерная среда. Но даже в этих случаях полимерная оболочка, разделяющая металлочастицы, выполняет функции стабилизирующего агента, которым может быть природный (белки, полисахариды) или синтетический материал полимеризационного или поликонденсационного типов.

Особое место отводится прекурсорами, в которых металл химически связан с макромолекулами, включающими “активные” функциональные фрагменты (карбоксилатные, амино-, амидо-, имино-, нитрило-, окси- и другие группы). Термические превращения таких макромолекулярных металлокомплексов только начали изучаться.

Сравнительно недавно стал интенсивно развиваться подход, основанный на использовании прекурсоров – металлосодержащих мономеров, в ходе термических превращений которых одновременно осуществляется их полимеризация и синтез металлосодержащих наноразмерных частиц, что является новым качественным признаком этой группы [27]. Эта область исследований была названа нами “полимер-опосредованный синтез” или “комбинированный” метод: твердофазная полимеризация – термолиз” [28]. В рассматриваемых системах в основном применяют “сухие” способы формирования композитов.

Отметим, что количественные исследования процесса термолиза при получении матрично-стабилизированных наночастиц немногочисленны. В основном они имеют качественный характер и ставят целью описание характеристик состава, средних размеров частиц и распределения их по размерам.

5.1. Кинетические подходы к исследованию термолиза (металло)полимерных систем

Кинетические методы позволяют получать количественную информацию о ходе превращений на всех этапах сравнительно медленных химических процессов при температурах ниже 1370 К. К наиболее часто используемым методам термического анализа полимерных субстанций, включая и металлосодержащие, следует отнести термогравиметрию (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термодилатометрию и термомеханический анализ, диэлектрический анализ, микро- и наноразмерный термический анализ (включая атомную силовую микроскопию и сканирующую термическую микроскопию). Последние достижения в этих областях термического анализа подытожены в монографии [21].

Термические процессы в той или иной степени сопровождаются изменением внутреннего теплосодержания системы – поглощением или выделением тепла. Когда при достаточно интенсивном теплопереносе скорости превращения относительно малы, а температуры достаточно низкие (что наблюдается в большинстве низкотемпературных термолизуемых полимерных систем), то эти процессы независимо от величины теплового эффекта протекают во времени пространственно-изотермически [29], т.е. температура поверхности конденсированного образца T_n совпадает с температурой окружающей среды T_c . В этом случае для изотермических процессов применимы методы классической химической кинетики, а необходимые условия формулируются из требований масштабирования процесса, в частности соотношения характерного времени прогрева $\tau_{пр}$ и времени превращения τ_p .

Скорость термопревращения металлополимерных систем описывается в общем виде макрокинетическим уравнением

$$5.1) \quad W(T, \eta) = k(T) \cdot \varphi(\eta), \quad (5.1)$$

где $W(T, \eta)$ – скорость реакции (с^{-1}); T – температура реакции (К); $k(T)$ – температурно-зависимая константа скорости реакции (с^{-1}), определяемая механизмом реакции¹; $\varphi(\eta)$ – так называемая кинетическая функция, зависящая от механизма реакции и отражающая соотношение между концентрацией непрореагировавшего и прореагировавшего вещества:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n, \quad (5.2)$$

где n – порядок реакции; η – степень превращения, увеличивающаяся от 0 до 1.

Тогда характерное время реакции $\tau_p \approx W(T, \eta)^{-1}$. Так как превращения протекают в конденсированной фазе, то в качестве $\tau_{\text{пр}}$ наиболее целесообразно использовать традиционное для макрокинетики характерное время прогрева образца [30] $\tau_{\text{пр}} \approx d^2/a$, где d – диаметр образца, a – его температуропроводность. В этом случае для получения достоверных кинетических результатов необходимо выполнение условия $\tau_{\text{пр}} \ll \tau_p$.

Термолиз полимеров, как правило, протекает по многоступенчатому механизму. При изучении механизма многостадийных реакций термолиза полимеров с разной степенью обоснования обсуждаются следующие наиболее часто встречаемые типы кинетических моделей.

Псевдооднокомпонентная модель, в которой материал рассматривается как упорядоченный однокомпонентный, а для описания потери массы используется кинетика его твердофазной/газофазной реакции во всем температурном интервале [31]. Однако такая модель не описывает возможные изменения кинетики и механизма с увеличением температуры термолиза.

Псевдомногокомпонентная суммарная модель, в которой анализируется материал, состоящий из различных псевдокомпонентов, каждый из которых представляет отдельный компонент или смесь нескольких реальных компонентов (например, в случае термолиза полиарилсульфидов наблюдается двухступенчатая потеря массы полимеров [32]). Терморазложение полимера моделируется суперпозицией разложений этих компонентов. Однако этот подход существенно усложняет кинетические исследования термодеструкции.

Псевдодвухкомпонентная стадийно разделенная модель первого порядка рассматривает материал, разлагающийся в двух температурно-разделенных областях, которые описываются различными кинетическими моделями. Температура, соответствующая минимуму на дериватограмме (ДТГ), рассматривается как точка разделения между двумя стадиями потери массы. Этот метод существенно усложняется, когда два пика на ДТГ неполностью разделены и имеется их перекрывание друг с другом.

Для описания кинетики и механизма реакций в конденсированной фазе используется неизотермический метод. Скорость термолиза зависит от температуры, а изменение массы образца может быть представлено в виде

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T)\varphi(\eta) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\varphi(\eta). \quad (5.3)$$

¹ Константа скорости реакции может быть выражена аррениусовской зависимостью $k(T) = A \cdot \exp(-E_{a,\text{эф}}/RT)$, где A (с^{-1}) – предэкспоненциальный множитель; $E_{a,\text{эф}}$ – эффективная энергия активации (кДж/моль).

Когда температура образца контролируется постоянной скоростью нагрева β ($\beta = dT/dt$), уравнение (5.3) приобретает вид

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\eta)^n. \quad (5.4)$$

Это же уравнение в интегральной форме:

$$g(\eta) = \int_0^\eta \frac{d\eta}{(1-\eta)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (5.5)$$

и

$$\ln\left[\frac{g(\eta)}{T^2}\right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}. \quad (5.6)$$

При $n = 1$:

$$\ln\left[-\ln \frac{1-\eta}{T^2}\right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}. \quad (5.7)$$

При $n \neq 1$ уравнение (5.7) решается чаще всего численными методами.

Уравнения (5.5) и (5.6) – фундаментальные выражения для вычисления кинетических параметров по ТГ данным. Для анализа используют дифференциальный и интегральный методы Киссинжера (Kissinger), Флинна–Уолла–Озавы (Flynn–Wall–Ozawa, FWO), Коатса–Редферна (Coats–Redfern), ван Кревелена (van Krevelen, vK), Аврами–Ерофеева, отличающиеся способами обработки результатов термолиза (см. например [33–35]).

При условии линейного нагрева динамический параметр термического разложения определяется с помощью модифицированного уравнения Киссинжера при T_{\max} – температуре, соответствующей скорости максимальной конверсии на кривых ТГА. Из прямолинейной зависимости на графике $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1000/T_{\max}$ вычисляют энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Уравнениями (5.3)–(5.7) описываются термолиз при 473 К полимерных сеток и звездообразных полимеров, содержащих деградируемые акриловые группы на основе 1,1-этиленгликоль-диметакрилата с образованием низкомолекулярных продуктов [19]; кинетика неизотермического разложения полипропилена, наполненного минеральными наполнителями (карбонатом кальция, слюдой, диоксидом кремния, оксидом цинка, углеродной сажей и волокнами) [36, 37], а также органическими наполнителями, такими как рисовая шелуха [38, 39]. Кинетическим уравнением FWO описано термическое разложение ПЭНП, стабилизированного стеаратом кобальта [40, 41]. Несколько кинетическими методами [42, 43] охарактеризовано термическое разложение хрополиакрилатных комплексов. В сопоставимых условиях начальные и конечные температуры (К), а также пик температуры на ДТГ и потеря массы (%) для полимера и металлокомплекса составляют соответственно 628 и 591; 806 и 813; 713 и 690; 53.40 и 65.56, энергии активации разложения ($0.05 < \eta < 0.90$) соответственно 187.8 и 122.5 кДж/моль; для всех принятых моделей разложения порядки реакции отличаются от первого. Эти параметры зависят и от времени выдержки “состаренного” (1–5 нед) макрокомплекса.

Изучение кинетики медленно протекающего разложения (разложение карбониллов металлов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в толуоле при 363 К [44]) при сравнительно низких температурах термолиза может осуществляться спектральными методами, в частности методом ИК-Фурье анализа по уменьшению интенсивности полосы 1977 см^{-1} (для карбониллов железа и кобальта соответственно 1996 и 2019 см^{-1}).

Моделирование неизотермической кинетики термолиза промышленно наиболее значимых природных волокон и их композитов показало [45], что можно добиться хорошего совпадения вычисленных и наблюдаемых значений параметров в достаточно широкой температурной области эксперимента.

Метод формальной кинетики [46, 47] в сочетании с программным комплексом “Netzsch–Thermokinetics” позволил описать поведение анализируемой системы в целом; результаты являются наиболее информативными при изучении сложных многостадийных процессов, к которым относится и термолиз (табл. 5.1).

Температурное воздействие на полимерный материал существенно изменяет его строение и свойства. Это в первую очередь связано с деструктивными превращениями полимера. В кинетическом плане физические и химические процессы, сопровождающие деструкцию полимера, различаются. Физические процессы (кристаллизация, перекристаллизация и т.п.), как правило, обратимы и не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей. Химические процессы необратимы и связаны с разрывом химических связей, иногда со сшиванием макромолекул, изменением химической структуры, понижением или увеличением их молекулярной массы [48, 49].

При создании металлополимерных композиций важное значение приобретает уровень термической устойчивости полимерных матриц. Его можно оценить, исходя из прочности связи между атомами согласно закону Больцмана, величиной $S = E_{\text{св}}/RT^2$, где $E_{\text{св}}$ – энергия связи (кДж/моль). Зависимость S от $\gamma = (E_{\text{X-Y}} - E_{\text{C-C}})/E_{\text{C-C}}$ – изменения энергий связи $E_{\text{X-Y}}$ относительно средней энергии углерод-углеродной связи $E_{\text{C-C}}$ в органических полимерах показывает, что наименее термически стабильными являются органические гомо- и гетероцепные полимеры. Неорганические матрицы (глины, графит, гексагональный нитрид бора, силикатные стекла, цеолиты и др.), в которых (за исключением графита) отсутствует углеродный скелет, отличаются повышенной термической стабильностью и механической прочностью. Величины энергий связи между наиболее типичными атомными фрагментами

Таблица 5.1. Параметры отдельных стадий термолиза, рассчитанные по разным уравнениям кинетической модели

Уравнение	Параметры уравнения		
	$E_a/R \cdot 10^3\text{ К}$	$\log A$	n
Праута–Томпкинса	14.17 ± 0.18	9.12 ± 0.14	1.37 ± 0.02
Уравнение n -го порядка	16.71 ± 0.16	9.85 ± 0.12	1.43 ± 0.02
Праута–Томпкинса	15.45 ± 0.12	8.18 ± 0.09	1.28 ± 0.04
Примечание. E_a/R – температурный коэффициент скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; n – эффективный порядок реакции.			

Таблица 5.2. Величины энергий связи между типичными атомными фрагментами полимеров [50, 51]

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Углеродсодержащие полимерные матрицы				Неорганические полимерные матрицы			
C–C	336	C–B	372	C–C	715*	Ti–O	933
C–O	327	Al–N	363	Al–O	1027.6	B–O	1047
C–N	277	Si–O	364	Al–N	1121	B–N	1289
C–Si	241	B–O	500	Si–O	586		
C–Al	258	B–N	387				
* Для кристаллического состояния графита.							

органических и неорганических матриц приведены в табл. 5.2. Полимерные соединения со связями кремний – кислород, бор – азот, бор – кислород характеризуются особо прочными связями.

Иная кинетическая картина наблюдается при достаточно высоких температурах (область высокотемпературного термолiza). Время реакции τ_r , связанное с температурой T_n , уменьшается, а τ_{np} не зависит от T_n и остается постоянным. Тогда в случае экзотермической реакции при $\tau_{np} \approx \tau_r$ произойдет тепловой взрыв, а при условии $\tau_{np} \gg \tau_r$ зажигание происходит задолго до того, как исследуемое вещество прогреется и успеет прореагировать в области, примыкающей к горячей поверхности [29]. В случае быстропотекающих эндотермических реакций (в частности, форсированной высокотемпературной деструкции полимеров²), хотя самовоспламенения с повышением T_n и не происходит, все же профиль температуры в исследуемом веществе пространственно неизотермичен, т.е. зависит как от координаты, так и от времени, при этом становится неопределенным температурное отнесение регистрируемого процесса превращения. В частности, смеси металл–политетрафторэтилен (М–ПТФЭ) являются конденсированными высокоэнергетическими материалами, в которых протекают экзотермические реакции в соответствии с идеализированной схемой: $-(CF_2-CF_2)_n- + 4nM \rightarrow \downarrow 2nC + 4n MF$. ПТФЭ – химически и термически стабильны благодаря высокой энергии связи C–F (481 кДж/моль). Они могут использоваться как окислительные агенты, поскольку для многих металлов прочность связи металл–фтор даже больше, чем прочность F–C-связи. Скорость термолiza зависит от размера реагирующей частицы и концентрации восстанавливающего агента в смеси [52–55]. Эти смеси широко используются как воспламенители твердых ракетных топлив, а также в пиротехнике [54, 55]. Самораспространяющиеся тепловые волны, связанные с окислением металла при скоростях нагрева $10^6 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$, могут приводить к образованию новых материалов в результате сверхбыстрых реакций. Высокие температуры термолiza (теоретически превышающие 3000 K для Mg/ПТФЭ [56]) и специфические условия для быстрого роста

² Реакции, сопровождающие горение полимеров, компонентов твердых ракетных топлив, полимерных связующих теплозащиты космических аппаратов и др.

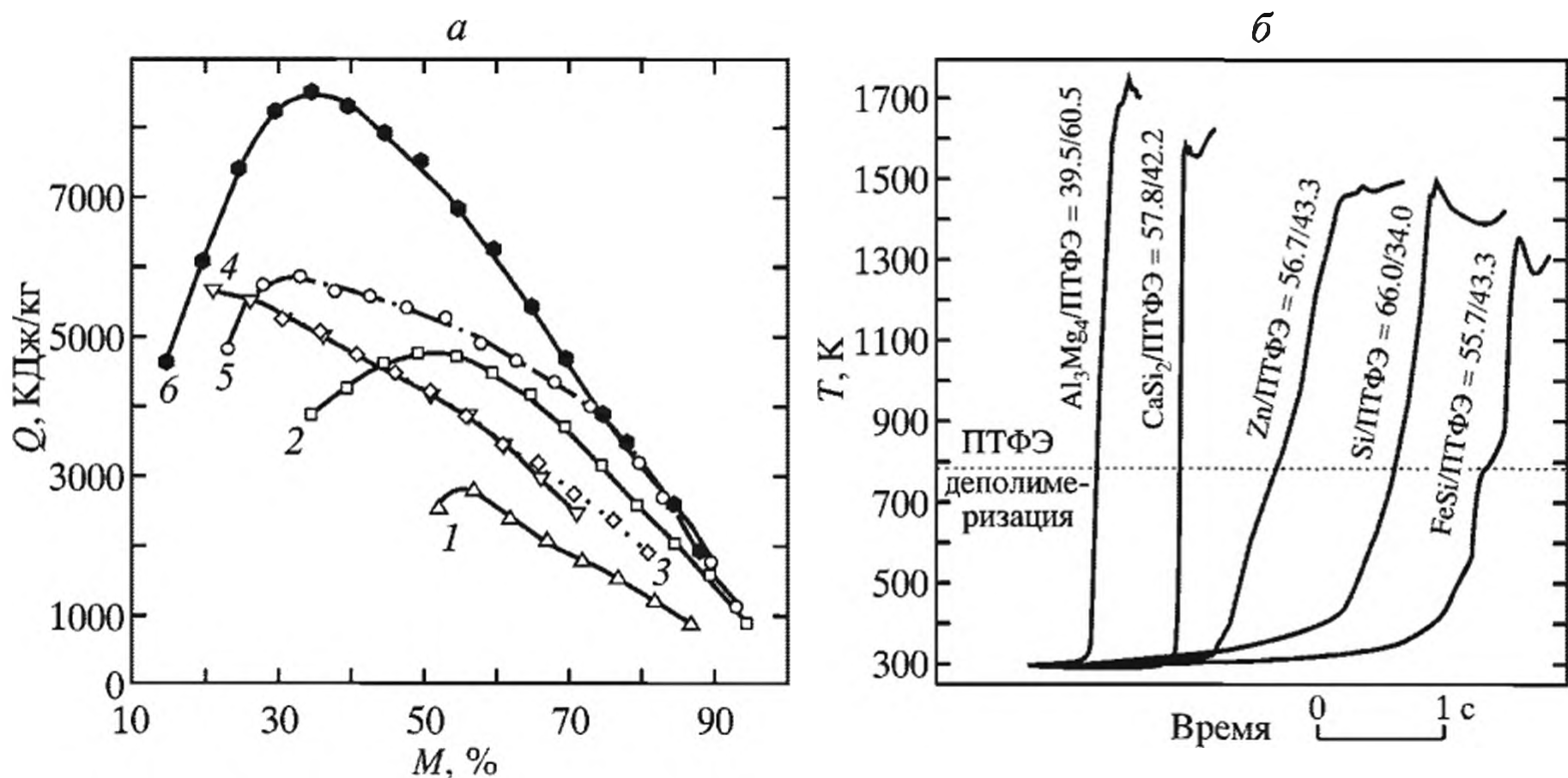


Рис. 5.1. Теплота реакции в системе М/ПТФЭ как функция содержания металла в смеси (а) и изменение температуры в ходе быстропротекающей реакции горения смесей на основе ПТФЭ (б)
Смеси М/ПТФЭ: 1 – Si/ПТФЭ; 2 – FeSi/ПТФЭ; 3 – ZrTi/ПТФЭ; 4 – Zn/ПТФЭ; 5 – Al₃Mg/ПТФЭ; 6 – CaSi₂/ПТФЭ

продукта благоприятствуют формированию металлических наноструктур и полиинов $(-C\equiv C-)_n$.

Калориметрические измерения показали (рис. 5.1), что процессы термолита различных смесей М/ПТФЭ как функция содержания металла протекают в самоподдерживающемся высокотемпературном режиме [57]. Теплоты реакций изменяются от очень низких (ниже 1000 кДж/кг) для Zn/ПТФЭ, обогащенных металлом, до очень высоких (больше, чем 8000 кДж/кг) для реагентов, содержащих Al₃Mg₄/ПТФЭ в концентрациях, близких к постулированной стехиометрии. Тем не менее эти количества отвечают лишь за 70% теоретических экзоэффектов, вычисленных исходя из химического равновесия термолита.

В свете сказанного применение классических изотермических приемов для исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных процессов превращения принципиально непригодно. Для этого необходимо использовать методы и подходы для изменения химической кинетики неизотермических процессов, основа которых заложена в фундаментальных работах Н.Н. Семенова, Д.А. Франк-Каменецкого, Я.Б. Зельдовича, А.Г. Мержанова и подробно рассмотрена в монографии [29].

5.2. Общая характеристика основных методов исследования кинетики термолита (металло)полимеров и их прекурсоров

Изучение термических превращений может проводиться с применением методов внешнего и внутреннего нагрева в изотермических и в неизотермических условиях, в замкнутой или в открытой системах. В зависимости от

поставленных задач возможны разнообразные методы контроля степени превращения, которые и определяют выбор аппаратуры для экспериментального изучения термолиза (металло)полимеров. Прежде всего, это весовые (термогравиметрия) и объемные (волюметрия) методы, инструментальная база научного приборостроения для которых начала развиваться с первой четверти XX в. Подробный анализ подходов к созданию приборов и методик приведен в монографии [58], которая до сих пор не имеет аналогов (мы уже отмечали недавно появившееся обобщение [21]). В последние годы прослеживается тенденция к конструированию комплексных (синхронных) устройств, позволяющих благодаря возможностям современной компьютерной техники одновременно совмещать в одном приборе несколько способов контроля превращения в сочетании с их автоматизацией. Кратко проанализируем специфику основных методов, используемых для исследования кинетики термического разложения (термодеструкции) наноккомпозитов.

5.2.1. Методы термогравиметрии

Суть методов термогравиметрии заключается в измерении относительного изменения массы вещества по ходу его превращения как функции температуры при программированном нагреве. Обычно применяется линейная зависимость температуры от времени, иногда ТГА сочетают с тензометрией, при которой проводят одновременный анализ массы вещества и газовыделения, как правило, в изотермических условиях при динамическом вакууме. Регистрация показателей может производиться как непрерывно, так и дискретно. При исследовании кинетики расходования летучих продуктов (например, образующихся в результате пиролиза нефракционированного полистирола [58]) используют пружинные весы; кинетическая кривая имеет S-образный вид с максимумом скорости превращения при $\eta = 0.35-0.55$. Современные термовесы позволяют непрерывно (автоматически) регистрировать изменение массы пробы (Δm) во времени от температуры. ТГА методы в большинстве своем представляют традиционные неизотермические варианты метода линейного нагрева.

В последние годы находят широкое применение, в том числе и для исследования (металло)полимеров, различные варианты термогравиметрии: дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) – когда регистрируют изменение массы m по времени t (т.е. dm/dt) либо по температуре (dm/dT); дифференциально-термический анализ – ДТА, при котором разность температур между веществом и эталоном измеряется как функция температуры при программированном нагревании. Развитие ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [59].

Результаты, полученные при термоокислительной деструкции ПТФЭ [60], иллюстрируют комплексное применение этих методов. В результате ТГА и ДТА исследований (рис. 5.2) установлено, что превращение ПТФЭ на воздухе протекает в три стадии со сложным экзотермическим эффектом в интервале температур 735–870 К, причем последние две стадии при характеристических температурах 810–820 и 850–860 К сопровождаются потерей 94–95% массы образца.

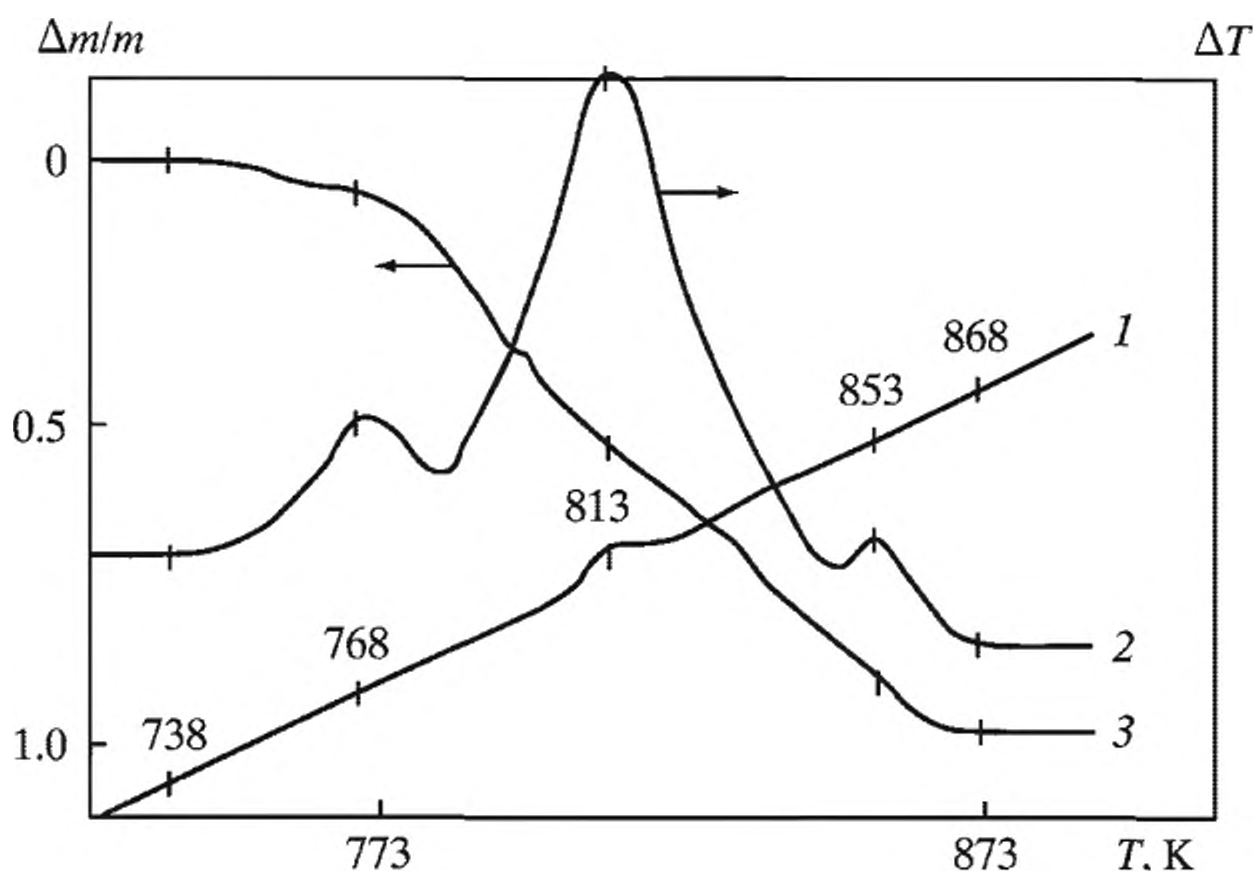


Рис. 5.2. Дериватограмма политетрафторэтилена
1–3 – стадии превращения ПТФЭ. Пояснения см. в тексте

Экзотермичность каждой стадии реакции свидетельствует о частичном окислении продуктов, образующихся при термоокислительной деструкции ПТФЭ. Средняя величина кажущейся энергии активации основного периода (735–850 К), рассчитанная из данных неизотермического эксперимента по ТГА кривым, составляет 295 кДж/моль и не зависит от скорости нагрева и размера частиц полимера. В то же время при 735–870 К термоокислительная деструкция ПТФЭ в изотермическом режиме до $\eta = 0.9$ удовлетворительно описывается кинетическим порядком реакции, равным $2/3$ (уравнение “сжимающейся сферы” [61]). В интервале 735–870 К скорость реакции при $\eta = 0.35$ возрастает в 20 раз, а при $\eta = 0.7$ – в 6 раз. Значения энергии активации составляют 24 кДж/моль в интервале температур 735–770 К и 102 кДж/моль в интервале температур 770–870 К. Эти величины более чем в 2.5 раза ниже полученных при динамическом нагреве [60], что вызывает сомнение в корректности способа определения кинетических данных из экспериментов по деструкции ПТФЭ в неизотермическом режиме.

Следует подчеркнуть, что практически до последнего времени все определения кинетических параметров реакций представляли собой методики “дискретного” типа, использующие малую долю “непрерывной” информации, заложенной в наборе ДТА–ТГА кривых. Подавляющее большинство методик определения кинетических параметров из ДТА–ТГА экспериментов в режиме линейного нагрева основываются на схеме решения математической задачи только с учетом одного уравнения кинетики. Математическая простота такой схемы объясняет ее популярность. Однако в ходе эксперимента происходит саморазогрев системы, который в общем случае может во много раз и даже на порядки превышать квазистационарный температурный перепад [62]. При программируемой скорости нагрева такие понятия, как “температура начала разложения”, “ступени разложения”, “температурные интервалы устойчивости промежуточных соединений”, являются кинетическими характеристиками процесса [59]. Неучет специфики экзо- и эндотермических реакций и

воздействия теплообменных параметров (коэффициента теплоотдачи, скорости нагрева, теплового эффекта реакции, величины навески образца и т.п.) влияют на корректность используемого способа определения кинетических данных.

Для уменьшения искажений, вносимых неконтролируемым давлением и постоянно растущей температурой, создана новая техника ТГА эксперимента, ставшая основой метода квазиизотермической–квазиизобарной термогравиметрии [59, 62]. Принцип метода основан на тонкой регулировке нагрева, позволяющей удерживать постоянными скорость изменения массы или давление.

Строгое приближение к реальной картине процесса – совместное рассмотрение уравнения кинетики с уравнением теплового баланса. Наиболее известные термоаналитические методы с указанием областей их применения приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Характеристика некоторых термоаналитических методов [63]

Метод	Измеряемое свойство	Область применения
ТГ	Масса	Распад фазы, дегидратация, окисление
ДТА и ДСК	Температурная разность между стандартным и исследуемым веществами	Температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость
ТМА	Деформация	Механические изменения, деформации
Термооптометрия	Оптические свойства	Фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения
Диэлектрический ТА	Диэлектрическая проницаемость	Фазовые изменения, изменения в полимерах
Особые методы		
Синхронный ТА	Объединены два и более методов изучения образца одновременно	
ТА с заданной скоростью процесса	Скорость изменения свойств поддерживается постоянной	
Примечание. Иногда в термическом анализе используют восстановительную атмосферу, например N ₂ /H ₂ в соотношении 92:8 (%).		

5.2.2. Метод линейного пиролиза

Под линейным пиролизом (ЛП) подразумевают стационарное одномерное распространение фронта реакции термического превращения в конденсированном веществе при подводе тепла от внешнего источника [29]. В зависимости от соотношения между параметрами ЛП может протекать в одном из двух режимов: кинетическом, когда макрокинетика пиролиза совпадает с истинной кинетикой разложения и энергия активации $E_{эфф} \approx E_{ист}$, или внутреннем диффузионном (по теплу), когда $E_{эфф} \approx E_{ист}/2$. Разработка ЛП обусловлена необходимостью исследовать кинетику быстропротекающих высокотемпературных процессов в конденсированных средах, при которых переход из одной температурной области в другую часто приводит к смене лимитирующей ста-

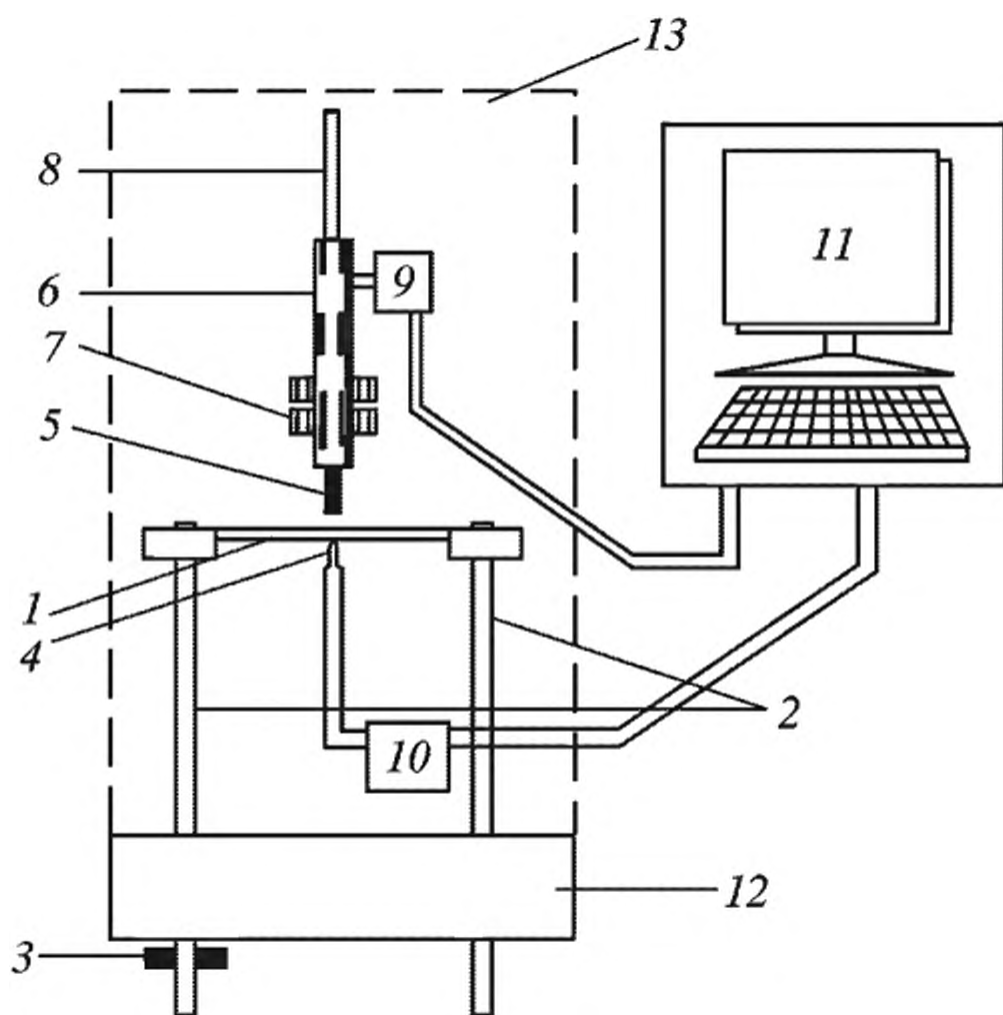


Рис. 5.3. Принципиальная схема установки по линейному пиролизу

1 – пластина-нагреватель; 2 – токопроводящие шины; 3 – токоподвод; 4 – термопара; 5 – исследуемый образец; 6 – скользящий патрон; 7 – кольцевые грузы; 8 – направляющая штанга; 9 – фотодиодный блок регистрации скорости процесса ЛП; 10 – блок управления и регистрации температуры пластины-нагревателя; 11 – компьютерный блок с монитором; 12 – массивная винипластовая плита; 13 – колпак установки

значения (что практически осуществляется в большинстве реальных случаев), температуру горячей поверхности образца T_s без существенной ошибки можно считать равной T_0 . Для конденсированного вещества с низкими значениями теплофизических характеристик при быстром протекании ЛП в условиях слабого теплообмена образца с окружающей средой его скорость определяют (для реакции нулевого порядка) по формуле Мержанова [29]:

$$U = \sqrt{\frac{ak_0RT_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E[(T_s - T_0) \pm Q/2c]}}, \quad (5.8)$$

где a и c – соответственно температуропроводность и теплоемкость вещества; k_0 – предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса; T_s – температура окружающей среды и противоположной поверхности образца; Q – тепловой эффект реакции.

Подчеркнем проблематичность использования данных по кинетике низкотемпературного распада полимеров применительно к высокотемпературному пиролизу. Например, разложение полиметилметакрилата (ПММА) при температурах ≤ 620 К протекает по первому порядку (при степени превращения $\eta > 0.2$) с энергией активации $E \approx 167$ кДж/моль [58]. Тогда из уравнения (5.8) для интервала скоростей ЛП $U = 10^{-3} - 10^{-2}$ м/с при соответствующем

дии химического превращения. В свою очередь, знание закономерностей форсированного высокотемпературного разложения полимеров важно для развития ракетно-космической техники при решении задач, связанных с горением и разложением полимеров и энергоемких веществ, абляцией жертвенной теплозащиты космических аппаратов и пр. [29].

Принцип действия приборов, основанных на ЛП-методе (рис. 5.3), заключается в том, что образец исследуемого вещества постоянно прижимается при строго постоянной температуре к поверхности пластины-нагревателя. В ходе опыта регистрируются температура поверхности нагревателя T_0 и скорость перемещения образца U , равная скорости линейного разложения. Когда скорости линейного пиролиза, связанные с параметрами эксперимента, ниже некоторого предельного

выражении константы скорости для температуры поверхности полимера получим соответственно 1070 и 1170 К. Эти расчетные значения по результатам микротермопарных измерений намного превышают реальные. Такие примеры весьма многочисленны. Ограничимся лишь сопоставлением сводных данных по константам скоростей высокотемпературной и низкотемпературной деструкции ПММА (с добавками триэтиленгликольметакрилата ТЭГМ). Приведенные в табл. 5.4 данные свидетельствуют, что экстраполяцию данных, определенных обычными кинетическими методами в низкотемпературной области, для расчетов превращения ПММА в высокотемпературной области (например, горения полимеров) следует осуществлять с большой осторожностью.

Таблица 5.4. Кинетические параметры высоко- и низкотемпературной деструкции ПММА по данным линейного и изотермического методов [58].

Полимер	T, K	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg k_0 [k_0, \text{с}^{-1}]$
<i>Линейный пиролиз</i>			
ПММА	723–793 > 803	179.7 ± 12.5 $\geq 292.6\text{--}364.4$	13.3 ± 1.0 $\geq 22\text{--}23$
ПММА + 2% ТЭГМ	763–863 > 873	179.7 ± 12.5 $\geq 292.6\text{--}364.4$	12.5 ± 1.0 $\geq 21\text{--}22$
ПММА + 10% ТЭГМ	763–863 > 873	179.7 ± 12.5 $\geq 292.6\text{--}364.4$	12.5 ± 1.0 $\geq 21\text{--}22$
<i>Изотермический метод</i>			
ПММА линейный	493–523	129.6	9.5
	499–529	125.4	8.6
	563–613	177.6	12.5
	653–703	179.7	13.0
ПММА + 2% ТЭГМ	583–633	181.8	12.1
ПММА + 10% ТЭГМ	583–633	182.1	12.3

5.2.3. Методы волюметрии

Методы волюметрии позволяют фиксировать разложение малого количества вещества, т.е. изучать процесс на ранних стадиях превращения, причем зависимость объема выделившегося газа $V(t)$ можно исследовать дискретно или непрерывно. Основным недостатком конструкций манометрических установок является непосредственный контакт продуктов газовой выделения, которые могут быть химически агрессивными, с корродирующими металлическими частями установки и ртутью. Применение стеклянных мембранных манометров, в которых отсутствуют металлические части, является несомненным достоинством таких конструкций. Они имеют малую инерционность, что позволяет использовать их при изучении скорости быстропротекающих процессов в замкнутом объеме реактора (см., например, мембранный нуль-манометр Бурдона на рис. 5.4). Датчиком давления служит деформируемая высокочувствительная мембрана 1, разделяющая реакционный и

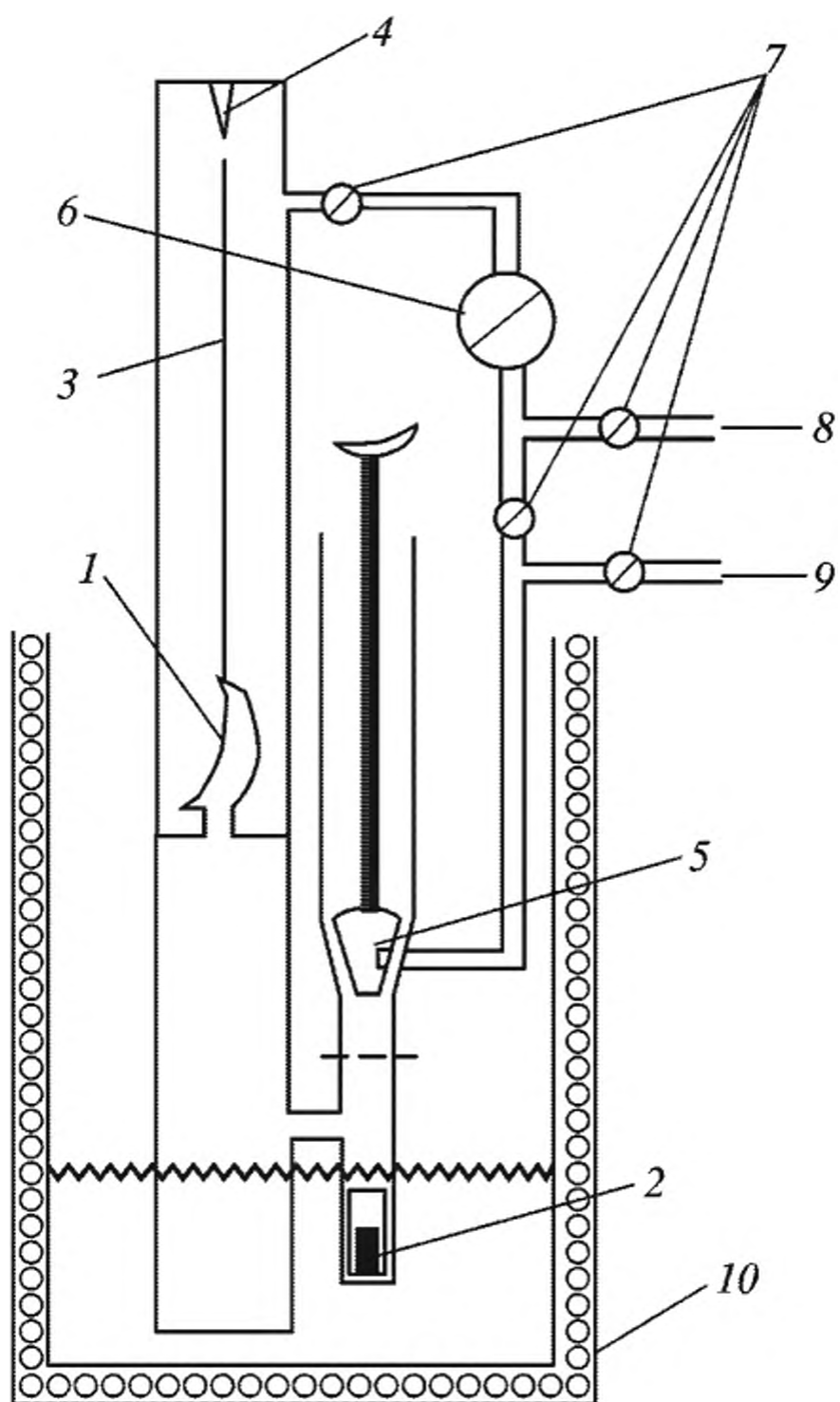


Рис. 5.4. Схема реакционного сосуда с манометром Бурдона для кинетических исследований

1 – кварцевая серповидная мембрана; 2 – исследуемое вещество; 3 – штк; 4 – указатель нулевого положения; 5 – вакуумный кран; 6 – регистрирующий ртутный манометр; 7 – вакуумные краны; 8, 9 – напуск компенсирующего газа к вакуумной системе; 10 – высокотемпературный термостат

превращения. Мольная доля выделившегося нагретого газа $n_{\text{он}}$, приведенного к комнатной температуре, n_{Σ} составляет $n_{\text{он}}/n_{\Sigma} = (V_{\text{он}}/V_{\Sigma})(T_{\text{к}}/T_{\text{он}})$. Обычно реактор конструируют таким образом, чтобы отношение нагреваемого объема ($V_{\text{он}}$) к общему объему реактора (V_{Σ}), $V_{\text{он}}/V_{\Sigma}$ было на уровне 1–5%.

5.2.4. Термолиз под действием высокоэнергетических излучений

Рассмотренные выше термические методы основаны на внешнем нагреве изучаемого образца. В качестве альтернативного способа нагрева используют метод, базирующийся на воздействии на образец электрических полей высокой частоты (ВЧ-метод) [65–67]. Суть его заключается в том, что, с одной стороны, полярные группы и сегменты молекул полимера (диэлектрического материала), помещенного в переменное электрическое поле, ориентируются

компенсационный объемы реактора. Давление газа определяют либо по градуировочной кривой, связывающей величину деформации мембраны с давлением пара, либо компенсационным методом как нуль-прибор в компенсационной схеме. Газовыделение в ходе превращения происходит в самогенерируемой атмосфере (СГА). Такой метод иногда называют также RAPET (Reaction under autogenic pressure at elevated temperature) (см., например, [64]). Реакционный объем находится в статических изотермических условиях в режиме с полным термостатированием. Создаваемое в реакционной камере давление деформирует мембрану 1, вследствие чего припаянный к ней штк 3 отклоняется. Если в компенсационную камеру через кран 8 ввести компенсирующий газ под давлением, равным давлению газов, выделившихся из исследуемого вещества, то штк 3 возвратится в исходное положение, фиксируемое по указателю 4.

Такой реактор, изготовленный из кварцевого стекла с отпаянной реакционной камерой, позволяет изучать кинетику термолиза металлополимеров при достаточно высоких температурах (1270–1470 К) в полностью изотермических условиях, анализировать и прерывать газовыделение на любом этапе пре-

вместе с изменением его полярности, а с другой – тепловое движение, а также иные группы и молекулы препятствуют такой ориентации. Энергия, затрачиваемая на преодоление дезориентации, рассеивается в материале и нагревает его. Интенсивность нагрева повышается с увеличением частоты колебаний и напряженности электрического поля. Основное преимущество ВЧ-нагрева заключается в том, что прогрев происходит бесконтактно во всем объеме исследуемого образца. Так, воздействие ВЧ-нагрева (температура разогрева может достигать 510 К) с частотой 100–300 МГц на термореактивные олигомеры, содержащие тонкоизмельченные электропроводящие наполнители в виде порошков железа, алюминия, меди, солей металлов, комплексных металлоорганических соединений или сажи с размером частиц менее 500 мкм в количестве до 85% от массы материала, позволяет получать однородные композиционные материалы. Эти материалы могут быть использованы для формования литьем под давлением, получения клеев, электропроводящих изделий в автомобилестроении, авиастроении, микроэлектронике. При нагревании в муфельной микроволновой печи гидроксидов титана, циркония и гафния аморфной структуры и обработке электромагнитным полем частотой 2450 МГц и мощностью 700 Вт [68] температура разогрева достигает 495–770 К. При этом полученные порошки оксидов металлов характеризуются выраженной кристаллической структурой, высокоразвитой поверхностью (500 м²/г и выше) и размерами частиц в нанометровом масштабе.

Одним из перспективных подходов представляется термическая обработка металлополимерных материалов под действием лазеров или ускоренных электронов [69]. Для целей термолiza используется также метод лазерной абляции (лазерное испарение). Так, из ПАН, ПТФЭ, сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата и этим, и другими методами (разрядно-дуговое, лазерное или магнетронное излучение, плазменный метод) получают углеродные нанотрубки [70, 71]. Иногда второй компонент таких смесей – соединение металлов – также оказывает существенное влияние на природу углеродных структур, при этом образуются углеродные нанотрубки в качестве оболочки наночастиц металлов. В частности, нанокристаллические частицы Со с диаметром 4–7 нм, а также частицы Со–Pt в углеродной матрице получают при облучении пучком ионов аргона металлической и углеродной пластин [72]. Наночастицы Au, а также Ru были получены из металлизированных полимерных прекурсоров обработкой электронным пучком [73, 74].

Рассмотрим более детально термолiz ПАН волокна. Промышленное ПАН волокно представляет собой тройной сополимер акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты, доля звеньев которых составляет 93.0, 5.7 и 1.3% соответственно. Термолiz проводят в окислительной атмосфере. Кислород способствует удалению водорода из структуры карбоцепного полимера, при этом происходит образование внутри- и межмолекулярных сшивок и формирование обобщенной полисопряженной системы (ПСС). Циклизация нитрильных групп, приводящая к образованию сопряженных С=N-связей, начинается уже при 423 К, а система сопряженных С=N-связей образуется при 473–493 К. На начальной стадии карбонизации (предкарбонизации) интенсивно удаляются газообразные продукты, за счет потери гетероатомов

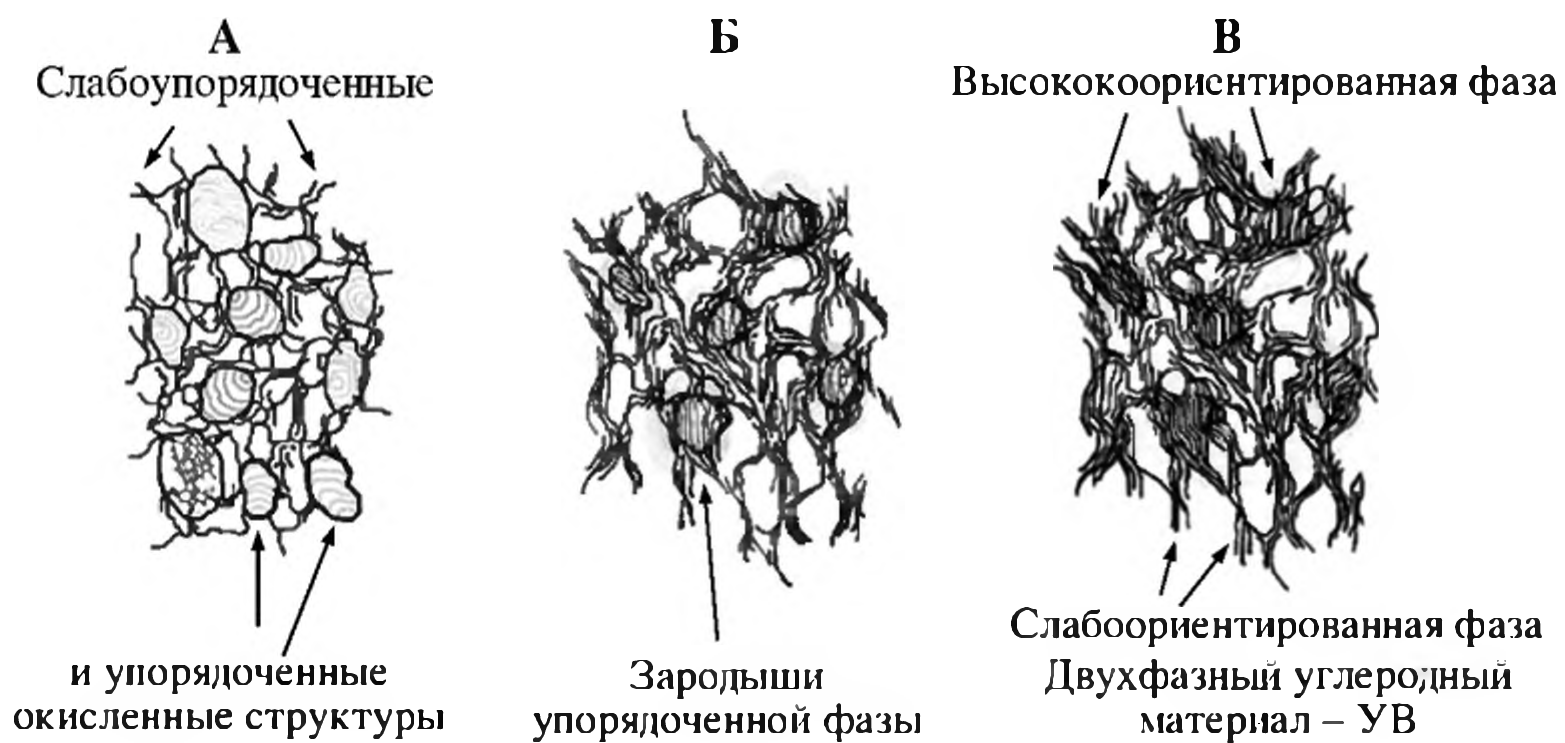


Рис. 5.5. Схема структурных преобразований, протекающих в материале при карбонизации
 А – окисленное волокно; Б, В – формирование упорядоченных кластеров в объеме материала

образуются зародыши полисопряженных углеродных структур. Это связано с переходом остаточной доли sp^3 -углерода в sp^2 . При дальнейшем нагреве наблюдается возникновение упорядоченных структур и зародышей ориентированной углеродной фазы (рис. 5.5), а также формирование единой ПСС. Эти процессы аппроксимируются уравнениями Аврами–Ерофеева n -го порядка, их кажущаяся энергия активации относительно небольшая. На следующих этапах происходит образование нанокристаллических структур различной размерности и дефектности и в дальнейшем при температуре карбонизации (1573–1673 К) слоистых нанокристаллитов, состоящих из графеновых фрагментов [75, 76].

Термолиз в условиях ИК-нагрева по механизму не отличается от термического, однако скорости химических реакций существенно увеличиваются, что связано с селективным воздействием ИК-излучения на колебательную энергию определенных связей макромолекулы. Например, уже отмечавшийся термолиз ПВС при 473 К сопровождается дегидратацией макромолекул с образованием системы ПСС. Это приводит к анизотропии поляризуемости и ослаблению полос колебаний в спектре КР, обусловленных колебаниями атомов вдоль полимерной цепи, и усилению полос деформационных колебаний в поперечном направлении [77].

ИК-термолиз ПАН, пожалуй, наиболее изучен по сравнению с термолизом других полимеров. Уже при 473 К начинается циклизация нитрильных групп полимера, вызванная подвижностью атома водорода у третичного углерода и его последующей миграцией к нитрильной группе с образованием метилениминной группировки. Циклизация облегчается образованием водородной связи с нитрильной группой [8]. При 708 К происходит интенсивный ИК-пиролиз ПАН, сопровождающийся перестройкой материала с образованием пиролизованной проводящей пленки (схема 5.1), особенно при ее допировании [78]. При ИК-пиролизе металлополимерной системы ПАН/Со имеет место совершенствование структуры углеродной фазы. Другими словами, наночастицы кобальта катализируют формирование кристаллического графита [79]. Скорее всего, такие структуры укладываются в слоистые образо-

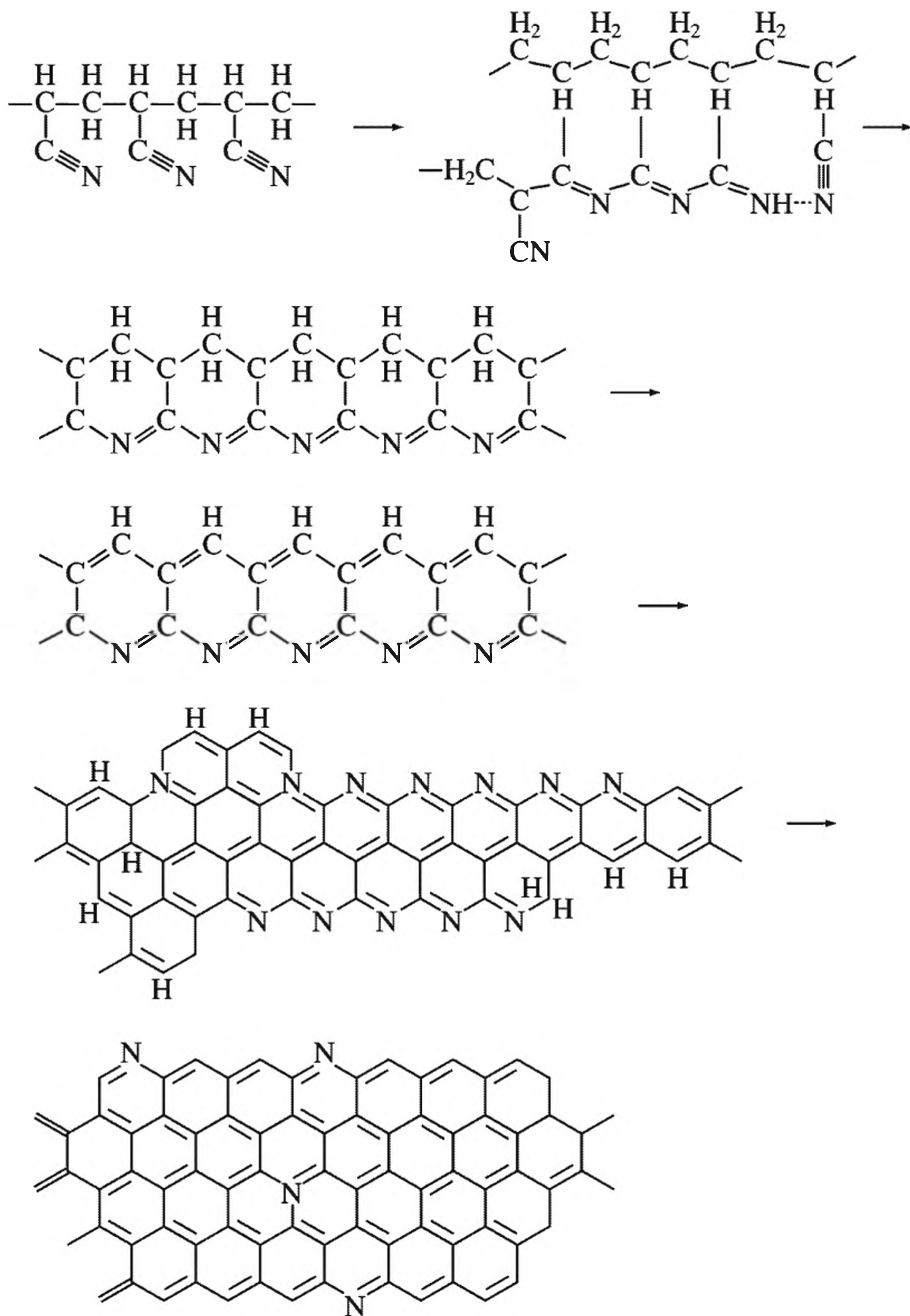


Схема 5.1. Схема пиролиза ПАН

вания. Подобным образом происходит карбонизация и других полимеров, например полибензимидазола, полифенилкарбина и т.п.

Предварительный отжиг прекурсора, представляющего собой раствор в ДМФА ПАН, PtCl_4 и RuCl_3 (Re, Rh), в котором зарегистрировано протекание процессов комплексообразования солей с ПАН и продуктами его превраще-

ния, проводят на воздухе при 473 К, а затем в аргоне при 673–1373 К. При 513 К происходит разрушение и восстановление комплекса; восстановленные атомы металла окружены полимерной структурой, что и ограничивает их подвижность, препятствуя агрегации при дальнейшем пиролизе. Это основная причина образования достаточно мелких и однородных наночастиц в композите. Размер сферических наночастиц находится в интервале 2–18 нм. Зафиксировано образование интерметаллида $Pt_{13}Ru_{27}$, а также образование сплавов во всем интервале гомогенности твердых растворов Pt. Таким же способом могут быть получены металл-углеродные нанокомпозиты с использованием нитрата урана, гептамолибдата аммония и др. На основе ПАН, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ при ИК-термолизе получены нанокомпозиты $FeNi_3/C$ (частицы 10–80 нм, равномерно распределенные в углеродном материале) с контролируемыми электрофизическими и магнитными свойствами [80, 81]. Механизм их образования является многостадийным и сводится к процессам дегидратации исходных компонентов (423 К), железо и никель образуют химическую связь с нитрильными группами ПАН (до 523 К), при 673 К образуется $NiFe_2O$, при 873 К – $FeNi_3/C$ и, наконец, при 1073 К – $\gamma-(Fe, Ni)$.

5.2.5. Спрей-пиролиз (распылительный пиролиз)

По природе и оформлению спрей-пиролиз отличается от выше рассмотренных. Это – аэрозольный процесс, один из эффективных альтернативных методов получения наночастиц металлов и их оксидов в виде порошков в крупных масштабах, керамики, наноструктурированных материалов [82, 83]. В течение многих лет эта технология используется в материаловедении, химической и пищевой промышленности. Процедура спрей-пиролиза может быть продемонстрирована на примере производства ZnO – третьего по объему после углеродной сажи и диоксида титана пигмента (его общее производство превышает 600 тыс. т/год), получаемого пламя-аэрозольным методом [84]. При его введении в эластомеры получают материалы с высокой удельной поверхностью для специального применения (фармацевтического, косметического, катализа и др.) [85]. В свою очередь, нанокристаллический оксид цинка – один из наиболее интенсивно изучаемых наноматериалов [86–93]. Это – широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37 \text{ eV}$ при 300 К) с рекордным для бинарных полупроводников значением энергии связи экситонов (60 мэВ) и мультифункциональный материал с уникальным набором механических, электрических и люминесцентных свойств. Квазиодномерные структуры ZnO – важные строительные блоки для различных наноустройств, светоизлучающих, сенсорных, включая биосенсоры, солнечных батарей, пьезоэлектрических элементов и др.

Находят применение ультразвуковой, плазма- и лазерный пиролиз, а также пламенный спрей-пиролиз [94–96]. Последний метод экономичнее перечисленных и эффективнее известных методов получения оксида цинка, таких как CVD, золь-гель синтез, термическое испарение и др. Принципиальная схема пламенного спрей-пиролиза получения наноразмерного (10–20 нм) ZnO [97, 98] из раствора акрилата цинка, метанола, уксусной кислоты представлена на рис. 5.6.

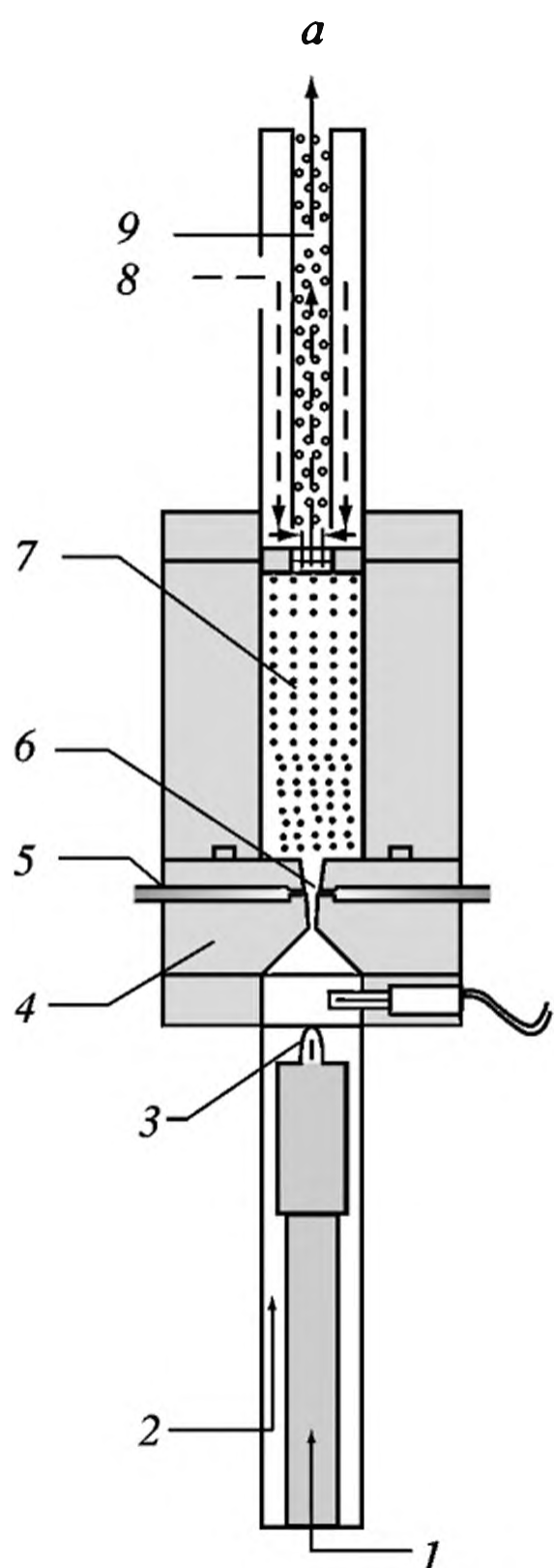


Рис. 5.6. Схема пламенного спрей-пиролиза (а) и вид высокотемпературного струевого реактора (б)

1 – кислород; 2 – азот и водород; 3 – пламя; 4 – сопло; 5 – раствор прекурсора; 6 – испарение, разложение, атомизация прекурсора; 7 – частицы (зарождение, рост, коагуляция, коалесценция); 8 – подача азота; 9 – накопление частиц

Процедура спрей-пиролиза включает пять ключевых стадий. На первой происходит генерирование спрея из жидкого прекурсора с использованием соответствующего капельного генератора. Интересно отметить, что при определенных условиях могут наблюдаться индуцированные испарением процессы самосборки или формирования мицелл, приводящие к высокоорганизованным структурам [99]. За этими стадиями следует транспорт спрея потоком воздуха или инертного газа, в ходе которого растворитель испаряется, после чего происходит осаждение растворенного вещества при достижении в каплях предела критического сверхнасыщения. Реже используется сочетание методов золь-гель синтеза и спрей-пиролиза.

Основной этап спрей-пиролиза – термолиз осажденного вещества с формированием нанопористых частиц, последующее их прокаливание для получения плотных частиц и, наконец, их экстракция из газового потока. Методы конверсии газ/частица, жидкофазные/твердофазные превращения с последующим термолизом и измельчением обладают такими преимуществами, как чистота получаемого материала, его однородный химический состав, узкое распределение по размерам и форме, возможность синтеза многокомпонентных систем, простота и масштабируемость процесса. Метод позволяет

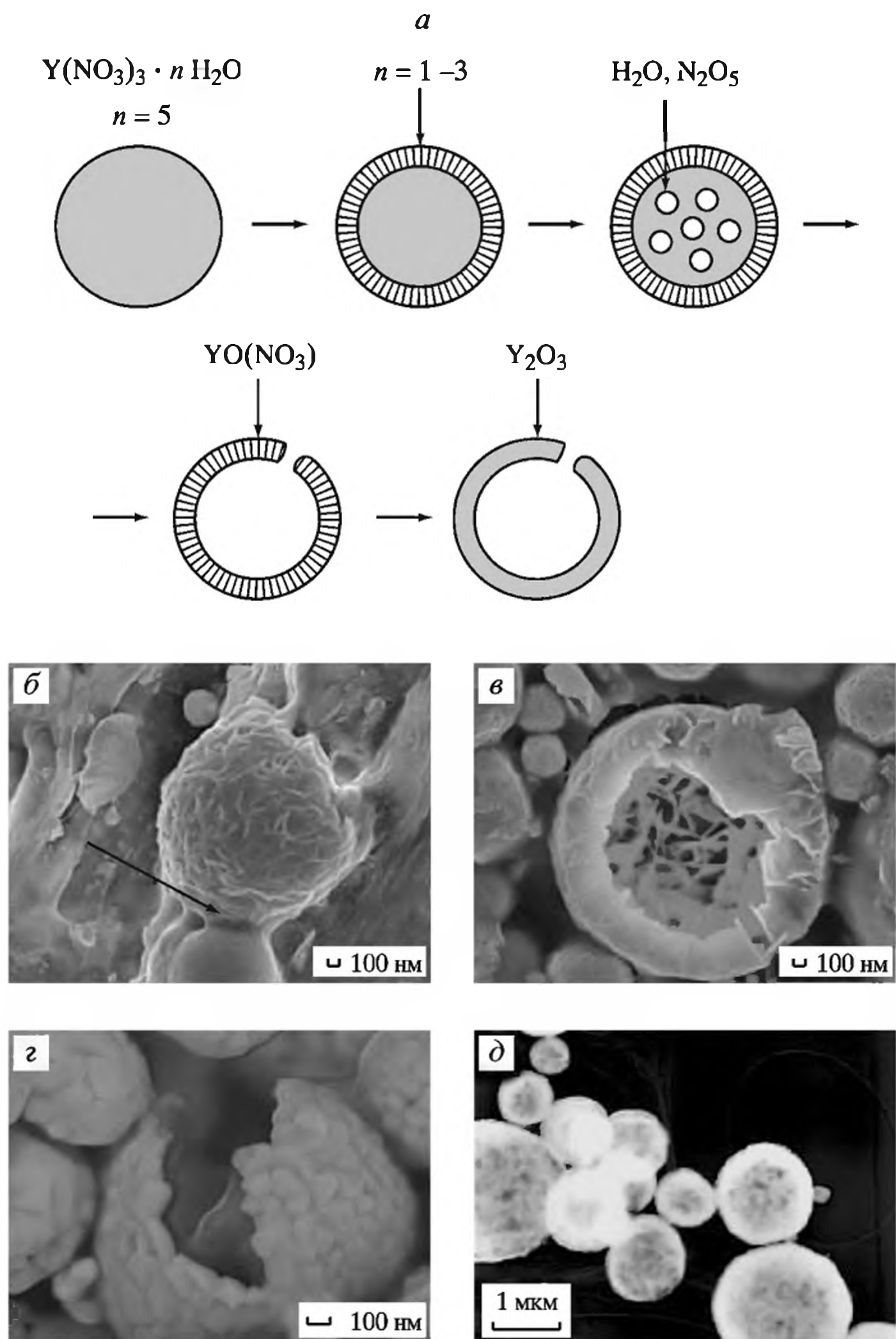


Рис. 5.7. Изменение морфологии капель нитрата иттрия(III) в ходе спрей-пиролиза (а) и электронно-микроскопические снимки его продуктов (б–д), образующихся на различных стадиях пиролиза: после высушивания и первой стадии термолиза (390 К) (б); после термолиза при 673 К (в); после термолиза при 973 К и постпрокаливания при 1673 К (з) и после термолиза при 973 К и постпрокаливания при 1473 К (д)

получать частицы трех различных морфологий [100]: твердые нанопористые, микропористые и полые (рис. 5.7). Частицы первого (Al_2O_3) и третьего (MgO и ZnO) типов получены из соответствующих нитратных солей. При изменении температуры спрей-пиролиза наблюдались все типы морфологий частиц ZrO_2 .

Хотя отдельные стадии спрей-пиролиза³ [101] продолжают тщательно изучаться (например, формирование капель [102], испарение и сушка [103], распыление с помощью различных устройств (пульверизаторов, атомизаторов, ультразвуковых генераторов и др.)), однако до сих пор нет глубокого понимания влияния изменения условий реакции – концентрации реагентов, скорости потока, наличия стадии испарения–осаждения или термолиза – на механизм реакции и возможность контроля за формированием однородных наночастиц. Наиболее существенное влияние на процесс образования нанокристаллитов оказывает температура. Важно, что добавка полимерных прекурсоров (на примере полиэтиленгликоля) в раствор была использована для контроля за морфологией наночастиц европий-допированного оксида иттрия [104, 105], особенно в варианте растворного аэрозольного термолиза. Наноккомпозиты на основе оксидов металлов, получаемые спрей-пиролизом, охарактеризованы достаточно детально (см., например, [106–113]).

Интенсивно развиваются новые области газофазных синтезов в конденсированной фазе для получения новых керамических материалов. Представляет большой синтетический потенциал пламенный спрей-пиролиз, включающий водную и неводную золь-гель технику, гидро- и сольвотермальные методы, пиролиз полимерных материалов и технику высоких давлений. Возможно, такие пути удастся реализовать и для получения наночастиц меди, стабилизированных графеном [114].

5.2.6. Калориметрическая бомба как метод измерения энтальпии сгорания (энтальпии образования) наночастиц

Один из важных методов изучения термохимических данных – сжигание материала в калориметрической бомбе (иначе бомбовый калориметр). Этот метод широко распространен и доведен до высокой степени совершенства; калориметры с бомбой широко распространены в термоанализе для измерения энтальпий многих веществ. Здесь мы не будем подробно анализировать широко известный метод Бартло и его модификации, а также калориметрические бомбы Прозена и Россини (информацию по этим вопросам можно найти в традиционных руководствах). Кратко рассмотрим конструкцию модифицированной калориметрической бомбы, разработанную в термохимической лаборатории Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (рис. 5.8). Бомба, представляющая собой герметизированный стакан из нержавеющей стали, рассчитана на давление не меньшее, чем 40 атм. В устройстве имеется электрод, изолированный втулкой, для поджига вещества. Бомба устанавливается в наполненный 2–4 л воды калориметр (как правило, жидкостной) на специальной подставке. Калориметрическую бомбу калибруют с учетом поправок, вносимых на электрическую энергию, расходуюмую на зажигание образца. В качестве вещества, для которого с большой точностью известно молярное изменение внутренней энергии в условиях проведения эксперимента, используют чаще всего бензойную кислоту.

³ Для детального ознакомления со спрей-пиролизом, включая добавки органических компонентов, а также образование биокерамики, может быть рекомендован недавний достаточно полный обзор [101].

Таким образом, в настоящее время развиты разнообразные методы как для получения нанокompозитов, так и изучения кинетики их формирования.

5.3. Термолиз металлопрекурсоров

Проанализируем термодеструкцию наиболее часто используемых прекурсоров и сопоставим с их деструкцией в полимерных матрицах. Заметим, что для этих целей популярны негидролитические пути – термолиз солей металлов, металлоокисолей и их производных в высококипящих органических растворителях. Кроме того, во многих случаях сопоставление термодинамических и кинетических данных представляет известные трудности в связи с разными условиями эксперимента (в потоке инертного газа, воздушная атмосфера, СГА, различная скорость термолиза и т.д.).

5.3.1. Нитраты металлов

Термическое разложение нитратов металлов, как и их перхлоратов, используется для получения чистых оксидов металлов, в том числе в составе

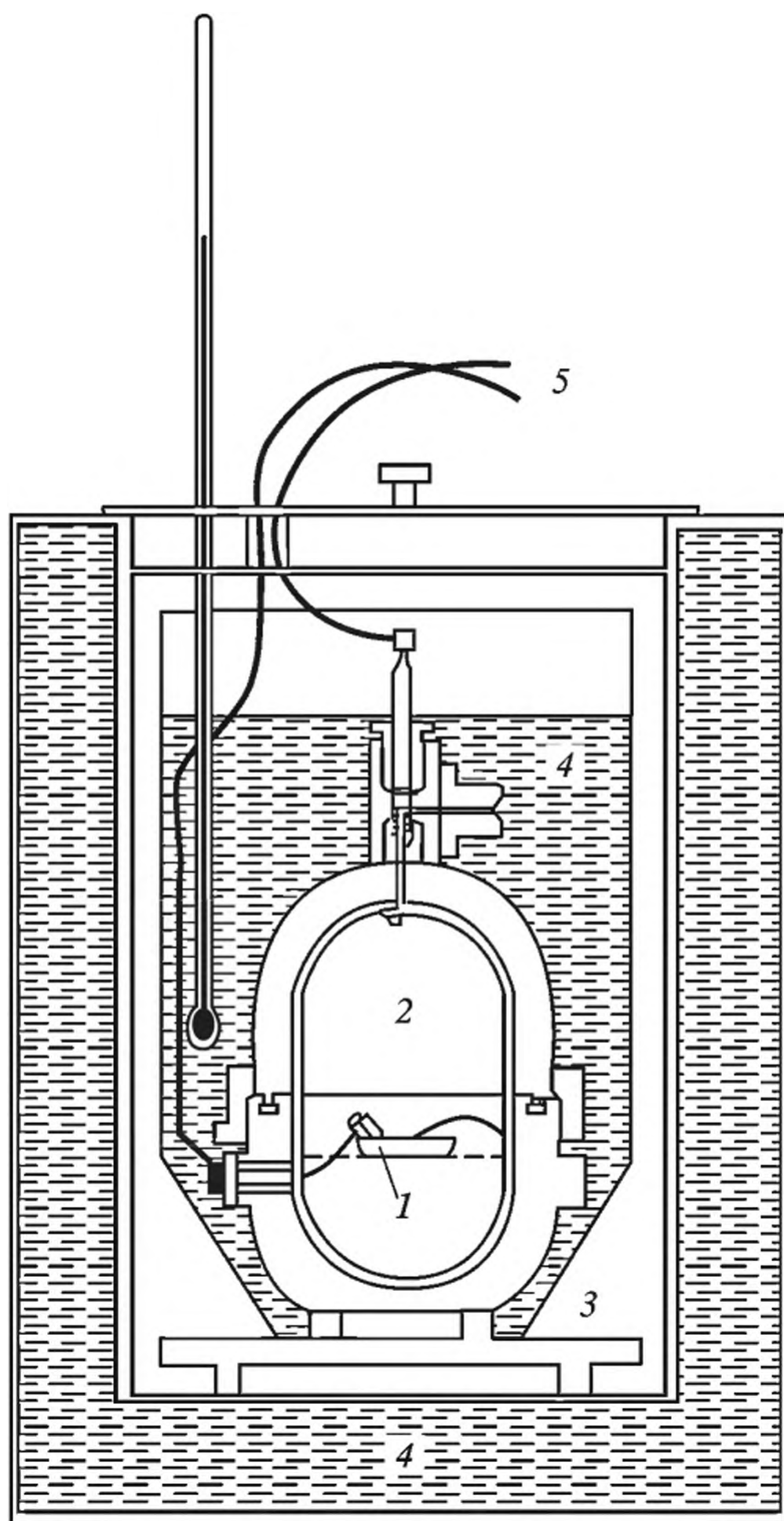
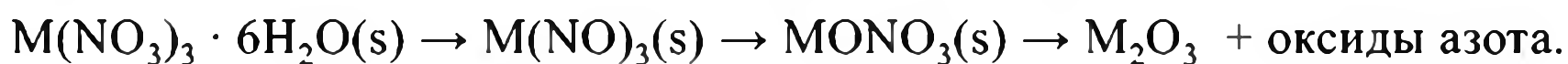


Рис. 5.8. Схема калориметрической бомбы

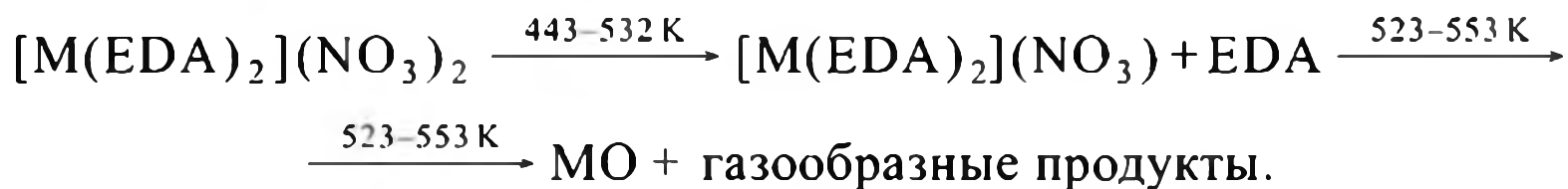
1 – образец; 2 – кислородная камера; 3 – воздух; 4 – вода; 5 – провода для зажигания образца

различных композитов, но чаще как основных компонентов взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив и пиротехнических средств [115]. Наночастицы металлов, например алюминия, в сочетании с аммонийнитритом, циклонитом увеличивают скорость и температуру горения. Такие энергетические наноматериалы интересны для гетерогенного горения (см., например, [116]).

Сравнительно давно установлен механизм термического разложения нитратов металлов, главным образом актинидов и лантанидов (за исключением солей церия и самария), который может быть сведен к следующему:



Достаточно подробно изучен термолиз высокоэнергетических нитратных комплексов бисэтилендиамина $[M(EDA)_2](NO_3)_2$, где $M = Cu, Co, Ni$ и Zn [117]. Их разложение протекает по двустадийной схеме с выделением на первой стадии одной молекулы EDA и образованием моноэтилендиамина и формированием низкоразмерных оксидов металла на второй стадии:



Кинетика процесса описывается уравнениями второго и третьего порядков (соответственно $1 - (1 - \eta)^{1/2} = kt$ и $1 - (1 - \eta)^{1/3} = kt$). При этом термическая стабильность, энергия активации разложения (88.5–108.4 кДж/моль) увеличиваются в ряду комплексов $[Cu(EDA)_2](NO_3)_2 < [Co(EDA)_2](NO_3)_2 < [Ni(EDA)_2](NO_3)_2 < [Zn(EDA)_2](NO_3)_2$. Важно, что исходные комплексы могут быть использованы как регуляторы скорости горения твердых ракетных топлив: при введении 2 мас. % комплекса в композицию полибутадиен с терминальными гидроксильными группами (аммоний перхлорат) скорость горения увеличивается в 1.1–1.8 раза. Еще более активными являются комплексы на основе солей переходных металлов и 5-нитро-2,4-дигидро-3H-1,2,4-тризол-3-она [118]. В этом случае формируются высокодисперсные оксиды металлов с высокоразвитой поверхностью, повышающие температуру пламени.

Интересен механизм термических превращений в системе $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - 1,2$ -этандиол [119, 120]. При сравнительно низких температурах (в кислых средах) происходит самопроизвольное окисление 1,2-этандиола в координационной сфере металла, генерируемое сдвигом равновесия в сторону образования полиядерного координационного продукта; термическая конверсия при 1000 °C приводит к образованию CuO.

Разложение безводного нитрата церия до CeO_2 (температурный интервал 500–633 K) описывается кинетическим уравнением второго порядка; наблюдаемая энергия активации 104 кДж/моль (для сравнения отметим, что эта же величина для термолиза безводных $Nd(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$ и $Yb(NO_3)_3$ составляет соответственно 33, 23 и 46 кДж/моль), энтальпия реакции – 111.1 кДж/моль [121]. Сесквиоксиды редкоземельных элементов подгруппы иттрия M_2O_3 ($M = Y, Dy, Ho, Er$) [122] с регулируемой геометрической наноструктурой получают в виде наноремней (рис. 5.9).

Существенное влияние при термолизе оказывает природа растворителя, концентрация прекурсора, температура и время реакции [123, 124]. Так, механизм иерархической самоорганизации наночастиц оксида церия (IV) [125] в ходе термолиза $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в смеси олеиновая кислота/олеиламин (часто используемый для целей пиролиза высококипящий растворитель) включает два основных этапа: в ходе гидролиза исходной соли при температуре 413–493 K формируются кластерные частицы CeO_2 , обрамленные различными лигандами сурфактантов и NO_3^- ; на последующей стадии, при температуре выше 493 K, происходит спонтанная сборка первичных частиц в цветочнообразные структуры (кубические, четырехлепестковые, звездообразные) из-за уменьшения концентрации поверхностных лигандов и вследствие быстрого разложения прекурсора при высокой температуре.

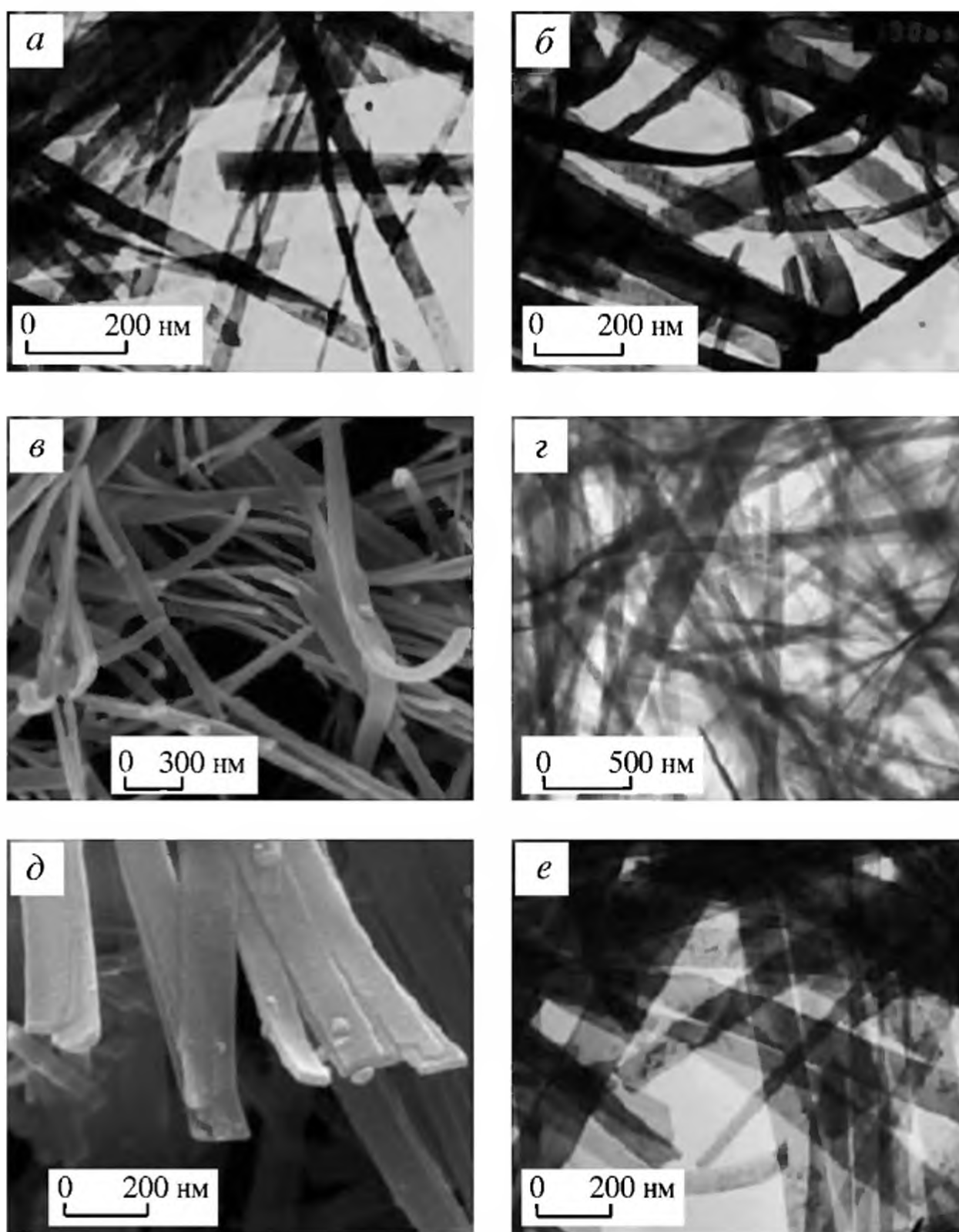


Рис. 5.9. Электронно-микроскопические фотографии наноремней оксидов РЗЭ: Dy_2O_3 (а, б), Ho_2O_3 (в, г) и Eu_2O_3 (д, е)

Спрей-пиролиз нитратных комплексов церия приводит к формированию полых сфер CeO_2 [126], тогда как из Zn_2SiO_4 и ZnO образуются микропористые сферы [127]. Синтез недопированного и допированного с помощью Cu (0.1–5%) ZnO осуществляют, используя $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и глицин. Продукты имеют гексагональную фазу и симметрию вюрцита [128].

Квази-1D-ремнеподобные наноструктуры – удобные объекты для исследования фундаментальных физических и химических свойств замкнутых систем – получают всевозможными методами, включая термолиз [129, 130] (например, $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в высококипящей смеси растворителей додециламин/октадецн-1 [122]). Поскольку растворимость солей в такой смеси незначительна, обеспечивается теплоперенос между жидкой и твердой фазами, при этом додециламину отводится ключевая роль в регулировании формообразования в таких “твёрдо-жидкофазных” химических системах с разделенными стадиями зарождения и роста частиц. Подобным путем могут быть получены и тройные оксиды типа MAlO_3 и $\text{M}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$. Однако не сообщается о возможном протекании при этом полимеризационных превращений октадецна-1 и термолиза образовавшегося полимера (при температурах до 600 К) с формированием защитной оболочки. Выделим термолиз нитрата серебра [131].

5.3.2. Термолиз карбоксилатов металлов

Использование металлокарбоксилатов широко известно с древних времён, например использование кальцийпропионата в качестве консерванта в пищевой промышленности, в производстве мыла и смазочных материалов. Их термическое поведение так же, как и солей карбоновых кислот с 12–18 углеродными атомами в алифатической цепи, детально исследовано [132], в том числе и в связи с присутствием металлокарбоксилатов в желчных камнях человека [133]⁴. Промышленный интерес проявляется в связи с широкой областью применения продуктов термолиза (как правило, наночастиц металлов, металлооксидов или их карбидов) в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов и др. (см., например, [134–136]).

Карбоксилаты существуют в виде моногидратов, дегидратирующихся при температуре выше 383 К; при этом происходят фазовые превращения и значительная потеря кристалличности [137, 138]. При температуре T_2 , уменьшающейся экспоненциально с увеличением числа углеродных атомов (табл. 5.5), начинается разложение солей в широком интервале температур (рис. 5.10).

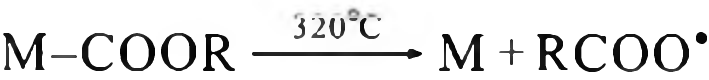
Таблица 5.5. Температура дегидратации (T_1 , К) и температура начала разложения (T_2 , К) различных карбоксилатов кальция

Карбоксилат	T_1	T_2	Карбоксилат	T_1	T_2	Карбоксилат	T_1	T_2
C3	386.3	585	C6	394.8	500	C12	394.2	443
C4	392.8	547	C8	391.9	485	C13	391.7	439
C5	389.9	517	C10	391.6	458			

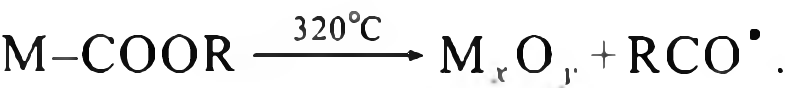
Типичная схема реакции безводной соли может быть представлена в виде:



Синтез монодисперсного продукта протекает через две разделенные стадии – нуклеацию и рост кристалла. Полагают, что при термолизе гидратированного карбоксилата железа нуклеация инициирует термическую генерацию свободных радикалов из металлкарбоксилата [139] по схеме



или



Генерируемые свободные радикалы могут рекомбинировать или образовывать летучие продукты типа CO, CO₂, H₂O, эфиры и др. В основном свободные радикалы атакуют другие M–COOR молекулы, запуская цепные

⁴ Популярный ныне поп-корн из кукурузы получают обработкой последней гидроокисью кальция. Продукт характеризуется новым вкусом и высоким содержанием кальция в форме солей карбоновых кислот, формирующихся за счет омыления липидов зерен.

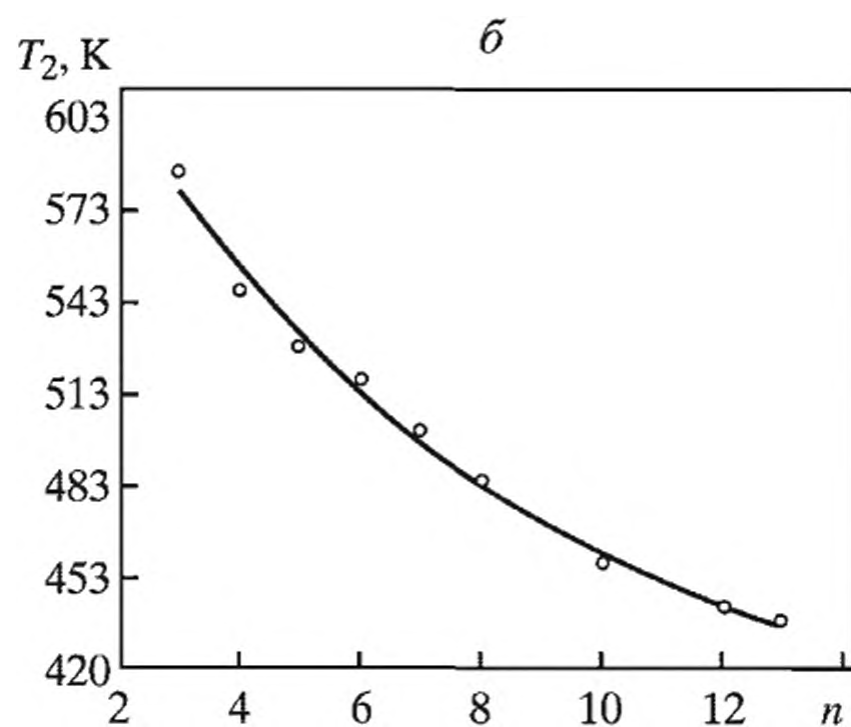
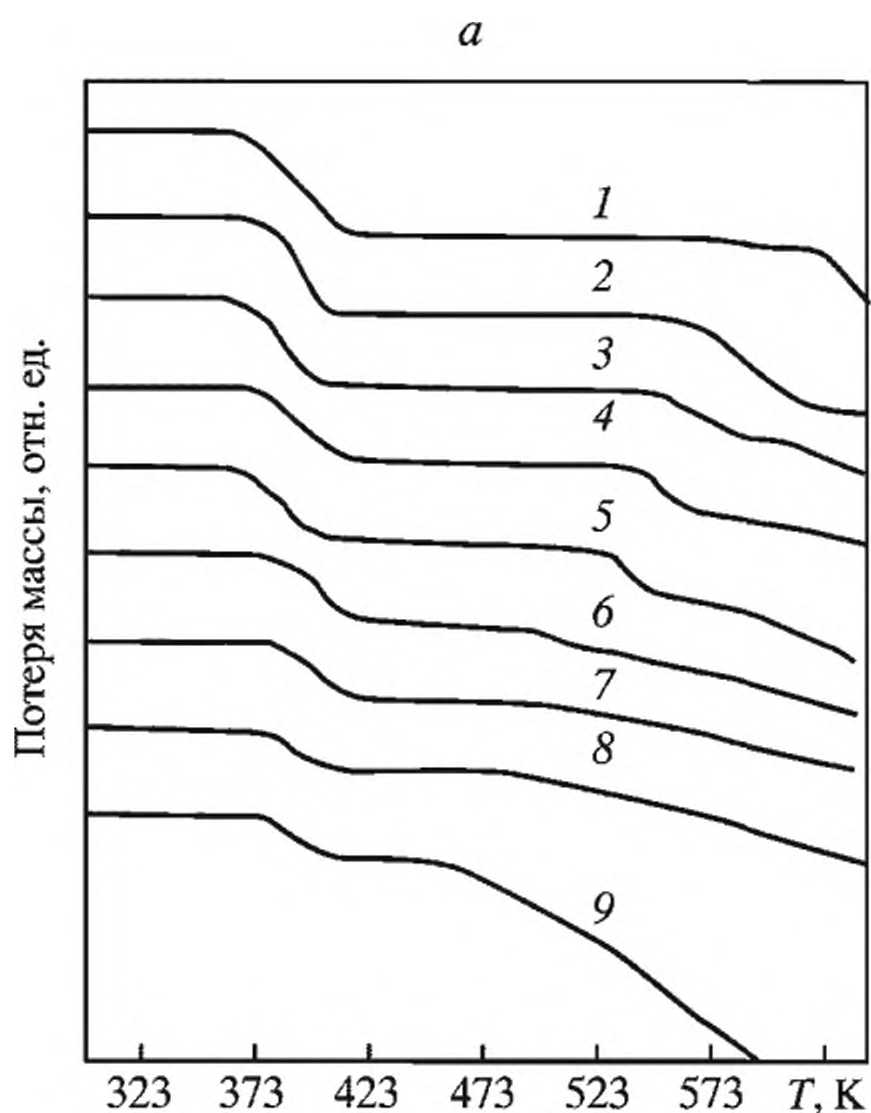


Рис. 5.10. Термограммы разложения карбоксилатов Ca(II) с разным числом атомов С в алифатической цепи (а) и зависимость начальной температуры их разложения (б) от числа атомов С в алифатической цепи

Скорость нагрева – 10 град · мин⁻¹

реакции. Карбоновые кислоты играют двойную роль в синтезе нанокристаллов оксида железа: во-первых, карбоксильная группа формирует прекурсор, связывая ионы железа в комплекс; во-вторых, свободная кислота служит стабилизирующим агентом. Наночастицы никеля (диаметр – 7 нм, чистота продукта – 74.3%) получены термическим разложением ацетата никеля с использованием в качестве сурфаканта гексадециламина или контролируемым испарением раствора никель олеиламинного комплекса [140, 141]. Иногда удается идентифицировать промежуточные интермедиаты, например нанокристаллы Ni_3C [142].

Производные карбоновых кислот типа калийферрикарбоксилатов общей формулы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{L})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (L = формиат, ацетат, пропионат, бутират) подвергались термолизу в токе воздуха до температуры 1173 К. После дегидратации безводный комплекс разлагался с образованием различных интермедиатов, в том числе карбоната калия. Последующее разложение (выше 973 К) приводило к образованию калийферрита KFeO_2 . Этот же продукт получался и при 873 К, если в шихту для синтеза калийферриткарбоксилата вводили в качестве комплексообразующего агента оксалилдигидразид $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2(\text{aq})$. Реакционная смесь воспламенялась в муфеле [143]. Восстановление Fe(III) до Fe(II), являясь эндотермическим процессом, способствует образованию ферритов при более высоких температурах, как это имеет место при термолизе ферриоксалатов щелочных металлов. В обоих методах стехиометрически чистые ферриты получены при более низких температурах и за более короткие времена реакции. Не требуется дополнительного размола исходных материалов (как, например, при получении керамики), что может вызывать дефекты решетки и, в свою очередь, влиять на магнитные свойства.

Достаточно детально изучен термолиз цитратов щелочно-земельных металлов, трис(оксалато/малонато/малеато)ферратов(III). По различным при-

чинам значительное внимание уделяется термолизу цитратоферратов стронция и бария [144, 145]. Изотермическое и неізотермическое разложение $M_3[Fe(C_6H_5O_7)_2]_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Sr, Ba$), изученное методами мёссбауэровской спектроскопии [146], протекает в три основные стадии: дегидратация комплекса, его термическое разложение до $\alpha-Fe_2O_3$ и метастабильного ацетондикарбоксилатного интермедиата и термоокислительная деструкция в карбонат/оксидную фазу, следующую за твердофазной реакцией с $\alpha-Fe_2O_3$, и, наконец, образование феррита. По анализу изомерного сдвига мёссбауэровского спектра продукта термического разложения и квадрупольного расщепления сделано заключение о составе и структуре продуктов, формирующихся при термолизе при 400 и 650 °С, и доле структур $BaFe_2O_4$ и $Ba_3Fe_2O_{7-x}$.

Наиболее полно механизм термолиза карбоксилатов металлов на основе предельных кислот изучен в работах [147–150]. Термопревращения формиатов $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$ общей формулы $M(HCOO)_n$ и оксалатов $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ представляют собой температурно разделенный последовательный процесс, состоящий из дегидратации и последующего распада безводного карбоксилата. Кинетические параметры распада, вид зависимости скорости разложения от степени превращения и соответствующие ей аппроксимирующие уравнения представлены в табл. 5.6. На кинетику изотермического распада в самогенерируемой атмосфере СГА оказывают влияние температура, скорость предшествующей дегидратации, отношение m_0/V (m_0 – масса образца; V – объем реакционного сосуда).

Термолиз протекает последовательно в две макростадии с образованием в качестве промежуточных продуктов металлокарбоксилатов с низкой степенью окисления металла, связанной, по-видимому, с достаточно низкими значениями редокс-потенциалов пар:

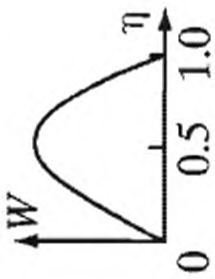
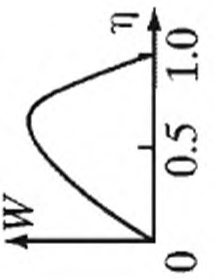
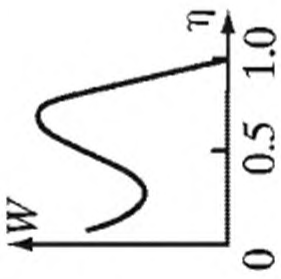
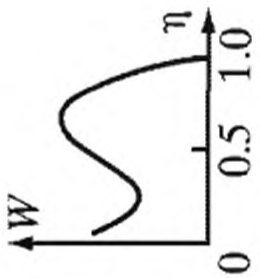
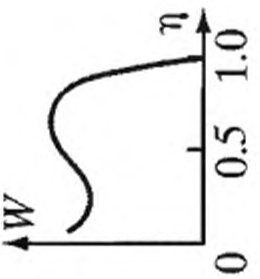
$$E^0[Fe(III)/Fe(II)] = +0.771 \text{ В и } E^0[Cu(II)/Cu(I)] = +0.158 \text{ В [51].}$$

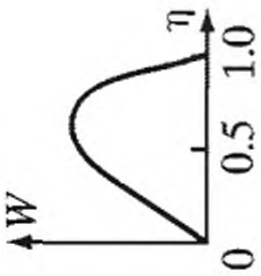
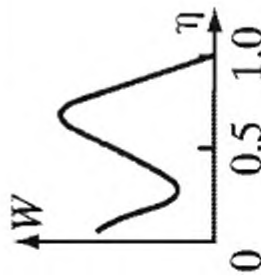
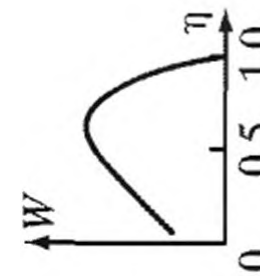
Состав летучих продуктов высоковакуумного термолиза формиата меди в ячейке масс-спектрометра [149] в условиях, исключающих протекание вторичных реакций, указывает на сложный многоканальный процесс превращения: на ранних этапах распада (до степени превращения $\chi_\Sigma \sim 0.5$, где χ_Σ – доля от суммарной интенсивности всех основных масс-пиков в конце распада) одновременно образуются CO_2 , CO , H_2O и $HCOOH$, причем $\chi_{CO_2} > \chi_{H_2O} \approx \chi_{CO} > \chi_{HCOOH}$, и выделение H_2O и CO на этом практически прекращается, а после $W_{\min(\chi_\Sigma)}$ скорость их накопления мала.

Термолиз $Co(II)$ формиата также условно может быть разделен на две стадии: дегидратация и последующий термолиз. Первая стадия изучена достаточно подробно [151]. Термическое разложение безводного продукта сопровождается выделением газообразных продуктов H_2 , CO и CO_2 , паров воды, испаряющейся и на стадии дегидратации, а также CH_3OH , CH_3COOH – продуктов термолиза муравьиновой кислоты [152–154].

Топография термического распада безводных металлоформиатов характеризуется целым рядом особенностей: кристаллы как исходных соединений, так и твердофазных продуктов распада имеют блочную структуру с сохранением их габитуса. Блоки достаточно пористы и “скреплены” в кристалл полимерным веществом предположительно состава $-[CH(R)-O-]_s-[CH(COOH)-O-]_r-$, где $r \ll s$. Предполагается, что

Таблица 5.6. Кинетические параметры термического распада карбоксилатов металлов предельных кислот [150]

Соединение ($T_{\text{от}}, ^\circ\text{C}$)	Вид $W(\eta)$	Аппроксимирующее уравнение $W(\eta)$	$(m_0/V) \cdot 10^3$, г · см ⁻³	Парамстр	$k(T) = k_0 \exp[-E_a/(RT)]$	
					$k_0 \cdot \text{с}^{-1}$	E_a , кДж · моль ⁻¹
$\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200–225 °C)		$W(\eta) = k_1(1 - \eta) - k_2\eta(1 - \eta) \quad (m_0/V) \uparrow - k_1 \downarrow, k_2 \downarrow \quad W(0) = k_1$	1.63	k_1 k_2	$1.5 \cdot 10^{20}$ $2.7 \cdot 10^{18}$	244.0 202.5
$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (240–280 °C)		$W(\eta) = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0)^2 \quad (m_0/V) \uparrow - \xi_0 \uparrow, k = \text{const}$ $W(0) = k\xi_0^2$	2.0	k ξ_0 $W(0)$	$0.33 \cdot 10^2$ $5.6 \cdot 10^8$ $1.04 \cdot 10^{19}$	38.0 101.0 240.0
$\text{Fe}(\text{COO})_3$ (240–280 °C)		$\eta = 0 - 0.2; W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta); \eta > 0.2;$ $W(\eta) = k(1 - \omega)^2(\omega + \xi_0)$, где $\omega = [\eta - \eta_{1\infty}(1 - e^{-k_1t})]/(1 - \eta_{1\infty}); (m_0/V) \uparrow - k_1 \uparrow, k_2 \uparrow; \eta_{1\infty} = 0.38 = \text{const}; \xi_0 = \text{const};$ $W(0)_1 = k_1\eta_{1\infty}; W(0)_2 = k\xi_0^2$	2.7	k_1 k_2 ξ_0 $W(0)_1$ $W(0)_2$	$7.1 \cdot 10^{17}$ $7.8 \cdot 10^{16}$ 0.63 $2.7 \cdot 10^{17}$ $4.9 \cdot 10^{16}$	221.0 210.5 8,4 221.0 228.0
$\text{Cu}(\text{COO})_2$ (120–180 °C)		$\eta = 0 - 0.3; W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta); \eta > 0.3;$ $W(\eta) = k(1 - \omega)(\omega + \xi_0)^2$, где $\omega = [\eta - \eta_{1\infty}(1 - e^{-k_1t})]/(1 - \eta_{1\infty}); (m_0/V) \uparrow - k_1 \uparrow, k_2 \uparrow; \eta_{1\infty} = 0.42 = \text{const}; \xi_0 = \text{const};$ $W(0)_1 = k_1\eta_{1\infty}; W(0)_2 = k\xi_0$	1.3	k_1 k_2 ξ_0 $W(0)_1$ $W(0)_2$	$1.3 \cdot 10^{11}$ $3.5 \cdot 10^2$ $1.2 \cdot 10^3$ $5.5 \cdot 10^{10}$ $4.2 \cdot 10^5$	137.5 50.5 35.5 137.5 72.0
$\text{Pb}(\text{COO})_2$ (205–230 °C)		$\eta = 0 - \eta_{W\text{min}}(0.16); W(\eta) = k_1(\eta_{1\infty} - \eta);$ $\eta = \eta_{W\text{min}} - \eta_{W\text{max}}(0.5 - 0.7); W = W_{\text{min}} + k_2(\eta - \eta_{W\text{min}}); (m_0/V) \uparrow - W(0) \uparrow, k_2 \uparrow, W_{\text{min}} \uparrow, W_{\text{max}} \uparrow,$ $\eta_{W\text{min}} \downarrow, \eta_{W\text{max}} \downarrow; W(0) = k_1\eta_{1\infty}$	3.83	k_1 $\eta_{1\infty}$ k_2 $W(0)$ W_{min}	$4.7 \cdot 10^6$ $2.5 \cdot 10^4$ $4.2 \cdot 10^{10}$ $1.2 \cdot 10^{11}$ $8.7 \cdot 10^{11}$	74.0 39.0 104.5 113.0 117.0

Сокристаллизат $\text{Fe}(\text{COO})_2$ и $\text{Ba}(\text{COO})_2$ $[\text{Fe}]:[\text{Ba}] =$ $= 12$ (270–310 °C)		$\eta = 0 - 0.3; W(\eta) = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0)^2;$ $W(0) = k\xi_0^2$	2.7	k ξ_0 $W(0)$	$0.37 \cdot 10^3$ $2.8 \cdot 10^4$ $1.5 \cdot 10^{13}$	50.5 67.0 184.0
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} +$ $+ 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (125–150 °C)		$\eta = 0 - \eta_{W\min} (< 0.2); W(\eta) = k_1(1 - \eta);$ $\eta = \eta_{W\min} - \eta_{W\max}; W = W_{\min} + k_2(\eta - \eta_{W\min});$ $(m_0/V) \uparrow - W(\eta) \approx \text{const}$	3.83	k_1 k_2 W_{\min} W_{\max} $\eta_{W\min}$	$1.8 \cdot 10^4$ $1 \cdot 10^{16}$ $1.7 \cdot 10^{11}$ $8.3 \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^7$	53.5 154.5 123.5 157.5 54.5
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (300–335 °C)		До W_{\max} : $W(\eta) = W(0) + k_1\eta$; после W_{\max} : $W(\eta) = k_2(1 - \eta); (m_0/V) \uparrow - W(0) \uparrow, k_2 \uparrow,$ $W_{\max} \uparrow, k_1 \approx \text{const}$	1.93	k_1 k_2 $W(0)$ W_{\max}	$1.3 \cdot 10^{24}$ $9.6 \cdot 10^{17}$ $4.7 \cdot 10^6$ $3.1 \cdot 10^{18}$	318.0 251.0 127.5 253.0
<p>Примечания: $W = d\eta/dt$ – скорость превращения; $W(0)$ – начальная скорость превращения; $\eta = \alpha/\alpha_x$ – степень превращения; α_r, α_x – количество молей выделившихся газообразных продуктов на 1 моль исходного вещества в момент времени t и в конце превращения соответственно; V – объем реакционного сосуда; \uparrow, \downarrow – соответственно увеличение и уменьшение.</p>						

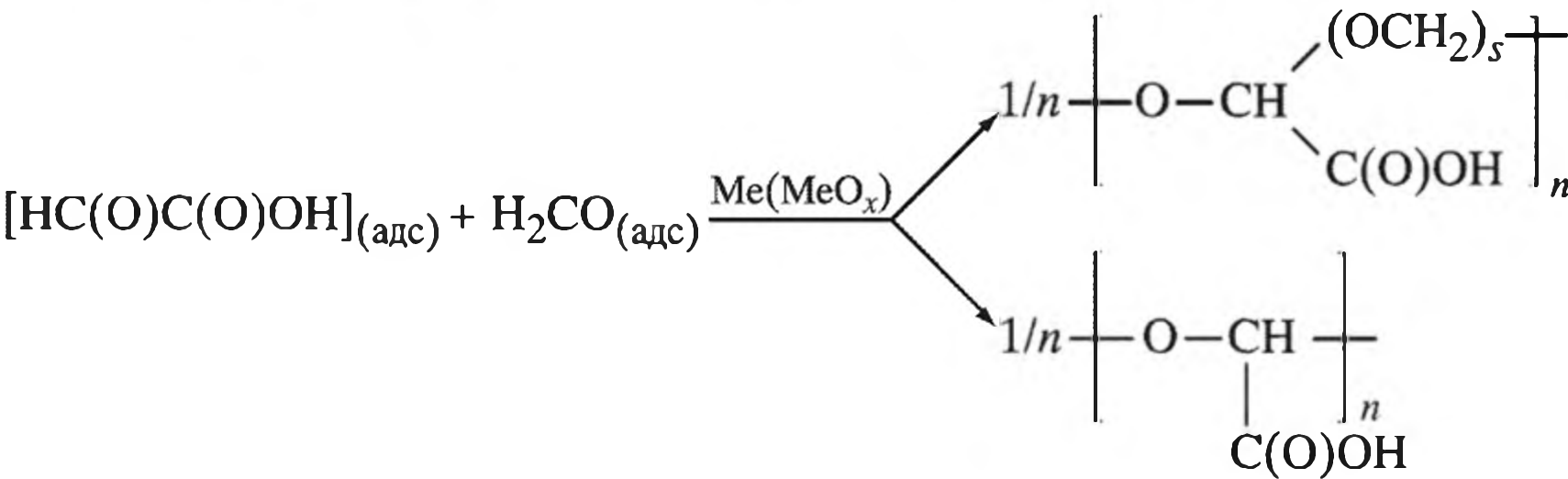
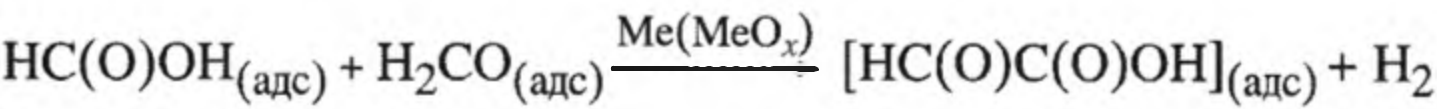


Схема 5.2. Формирование возможных полимерных продуктов в ходе термического распада формиатов металлов

образование полимера в условиях СГА связано с каталитическим уплотнени-ем (полимеризацией) газообразных продуктов распада CO₂, H₂, CO, H₂O, HCOOH под действием формирующихся каталитически активных метал-локластеров переходных металлов согласно приведенному на схеме 5.2 возможному пути. Подобную картину образования полимерного продукта наблюдали ранее при термолизе формиата Fe(COO)₂ [155].

Согласно данным электронно-микроскопических наблюдений, продукты распада карбоксилатов металлов предельных кислот – наноразмерные ча-стицы нуль-валентных металлов или (и) их оксиды размером менее 100 нм – имеют узкое распределение по размерам (табл. 5.7) и по форме близки к сфе-рическим.

Таблица 5.7. Средний размер частиц продуктов распада по данным электронно-микроскопических наблюдений и удельной поверхности [150, 156]

Соединение	T _{расп} , °C	d _с ¹ , нм	d _{эм} , нм	ΔL _{об} , нм	Продукт*
Fe(COO) ₂ · 2H ₂ O	270	27	20	3–5	Fe ₃ O ₄
Fe(COO) ₃	270	~25	–	–	Fe ₃ O ₄
Ni(COO) ₂ · 2H ₂ O	210	~30	50	~4	Ni
Cu(COO) ₂	140	~30	~30	–	Cu
Cu(COO) ₂ · МЭА**	125	–	69–75	–	Cu
Cu(N ₂ H ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	120	–	200–300	–	Cu
Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 5H ₂ O	310	35	30	–	Fe ₃ O ₄
Pb(COO) ₂	220	~150	~3000	–	Pb
Pb(COO) ₂ · МЭА	252	?	~3000 (~46) ***	–	Pb

* Данные РФА и электронной дифрактометрии. ** Моноэтаноламин МЭА. *** После ультразвуковой обработки. *Примечания.* d_с¹ – диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности твердых продуктов в конце распада; d_{эм} – средний диаметр частиц, рассчитанный из ЭМ-данных; ΔL_{об} – толщина полимерной оболочки.

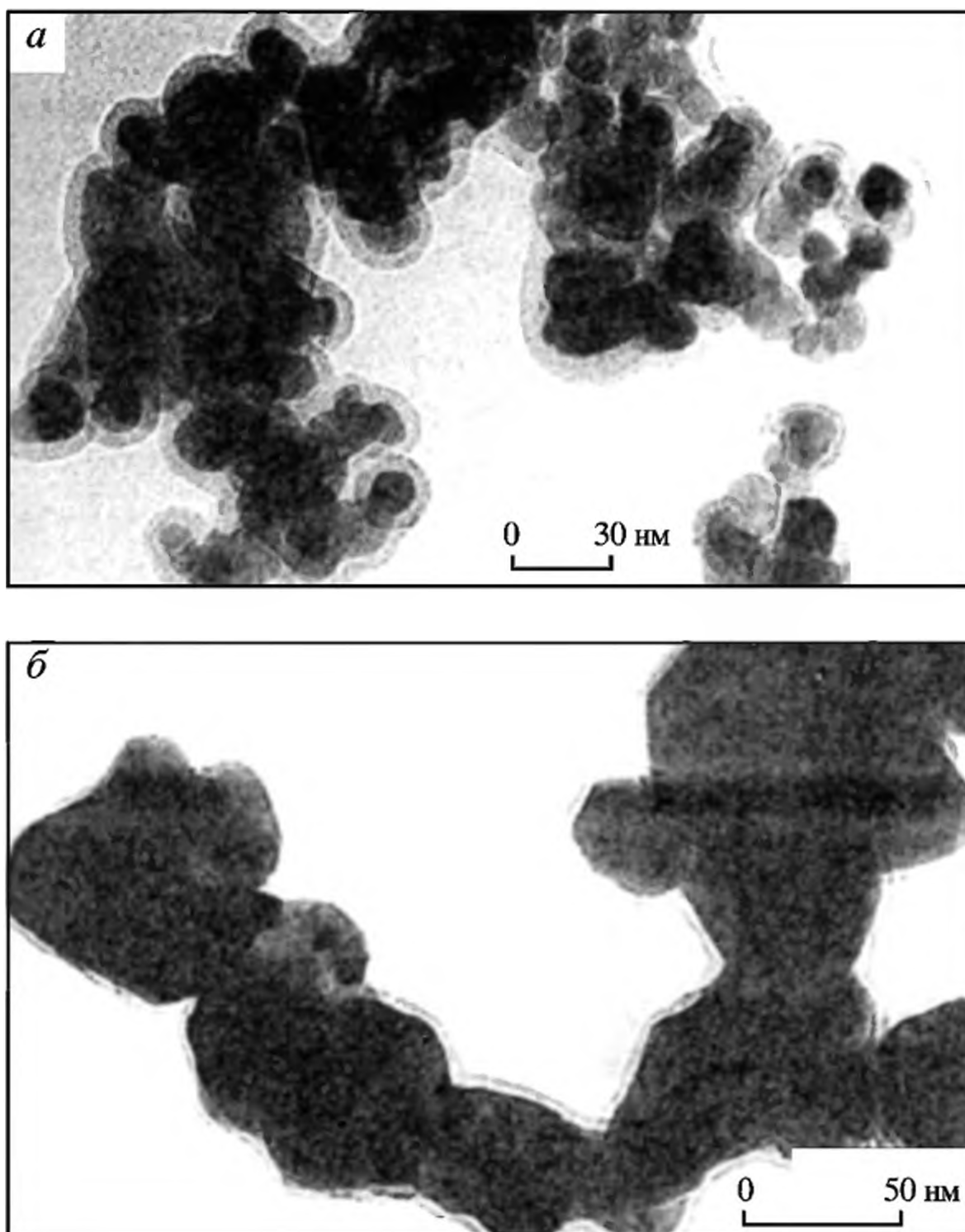


Рис. 5.11. Полимерная оболочка на частицах продуктов распада $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (543 K) (а) и $\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (483 K) (б)

Обнаруженное на образцах формиатов переходных металлов явление самостабилизации дисперсных продуктов, связанное с образованием в ходе превращения на поверхности образующихся частиц продукта полимерной оболочки (рис. 5.11), является весьма неожиданным, но важным и, скорее всего, связано с упоминавшимся выше полимерным продуктом, выполняющим роль пассивирующей оболочки наночастиц. Скорость образования полимерного продукта конкурирует со скоростью роста наночастиц, а толщина оболочки составляет 3–5 нм; электронно-плотные частицы имеют размер 1.5–2.5 нм. Для продуктов распада формиата $\text{Pb}(\text{II})$ и оксалата $\text{Fe}(\text{III})$ образование подобной оболочки не наблюдается.

Отметим, что саморегулированное образование сферических частиц типа “электронно-плотное ядро (металл или его оксид) – менее электронно-плотная оболочка” (органический полимер) наблюдали также при термическом распаде монокарбоксилатов висмута с различной длиной метиленовой цепи (оксоформиата, каприлата, лаурата и стеарата) в вакууме, инертной среде или в присутствии высококипящего (423–523 K) органического растворителя (бензиловый спирт) [157, 158]. Образуется порошкообразный нанокристаллический висмут, а в атмосфере воздуха – оксид висмута в различных

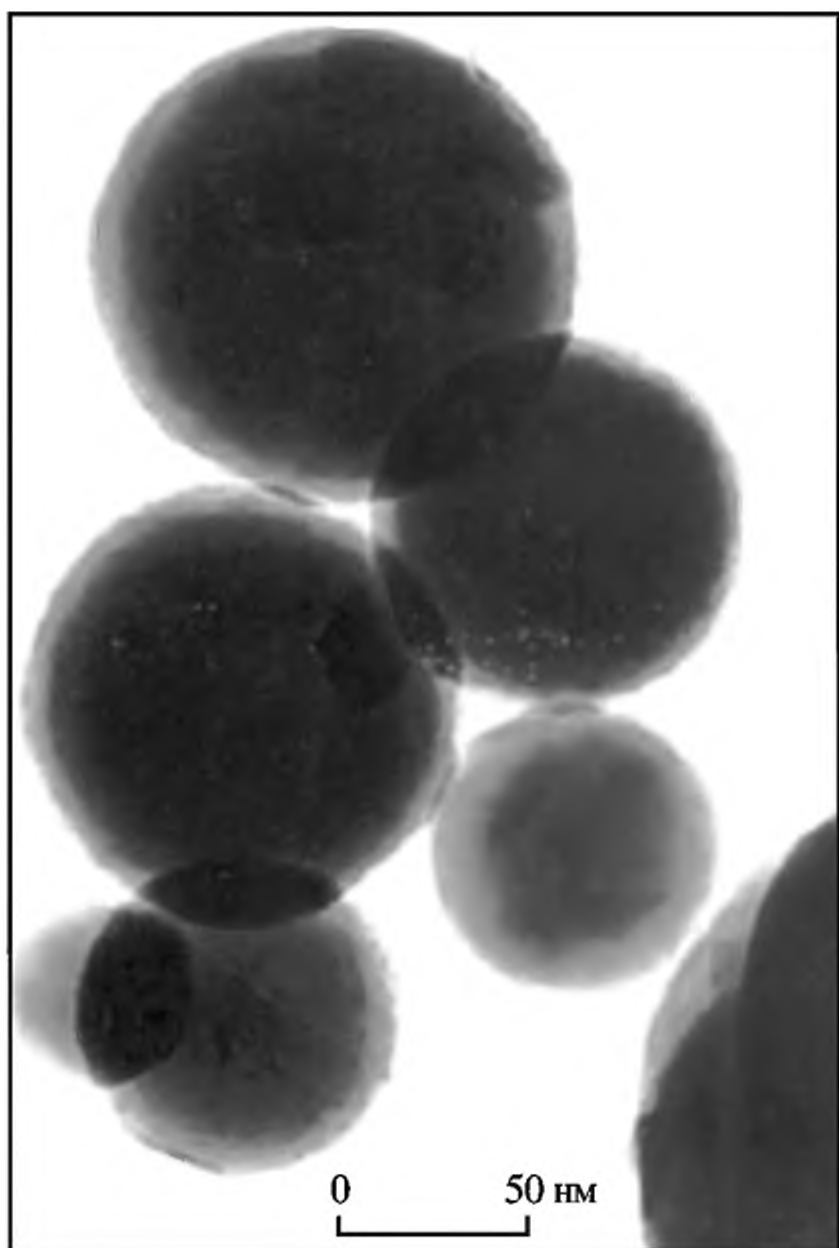
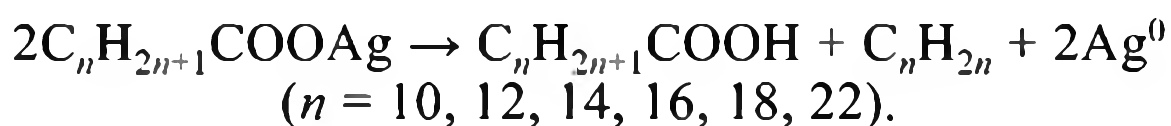


Рис. 5.12. Электронно-микроскопическая фотография сферических частиц металлического висмута, образованных при восстановлении стеарата висмута в присутствии высококипящего спирта

полиморфных модификациях или его смесь с металлом. При этом первоначально формируются наноразмерные (1–2 нм) частицы висмута в упорядоченных слоистых структурах с межслоевым расстоянием ~ 5 нм, которые затем постепенно, по-видимому, за счет уплотнения продуктов деструкции карбоксильного фрагмента, превращаются в кристаллические, укрупняющиеся до 50 нм (рис. 5.12), и стабилизированные полимерные образования.

При термическом разложении длинноцепочечных карбоксилатов серебра наблюдается одностадийное образование упорядоченных наночастиц серебра (~ 4.5 нм), самособранных в супракристаллы – периодические ансамбли, причем и выявлены факторы, влияющие на самосборку 3D-нано-структур в ходе термолиза [159]. Структурно-морфологические изменения в ходе нагрева сведены к следующему виду. Начальная стадия (до 180°C) сопровождается фазовым переходом I рода – переходом в жидкокристаллическое состояние, а выше 180°C – в изотропную жидкость, при

которой начинается термическое разложение:

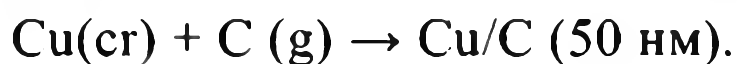
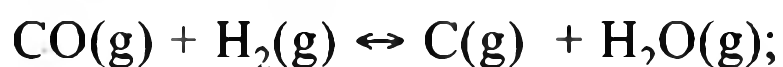
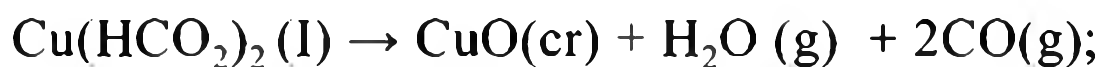
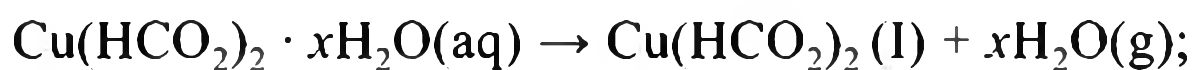


Интересно, что параметр гранецентрированной кубической ячейки 3D-наноструктуры коррелирует с длиной алифатической цепи карбоксилатного радикала. В качестве матрицы могут использоваться amino-, серо- и другие ПВА, а для самосборки как индивидуальные соединения – карбоксилаты серебра, меди, никеля, кобальта, свинца, висмута, так и их композиции в различных соотношениях с карбоксилатами серебра.

Гомогенизацию на молекулярном уровне тонких пленок ZnO с контролируемой морфологией кристаллитов (вюрцит) и их отложение на кремниевой подложке осуществляют ультразвуковым генератором из растворов ацетата и нитрата цинка [160]. Термическое разложение ацетата цинка на кремниевом субстрате проводят при относительно низкой ($473\text{--}523$ К) температуре с образованием сферических наночастиц, нанопроволок и наностенок в виде моно- или поликристаллов [161]. Представляет интерес получение ZnO при термическом разложении (473 К) координационных полимеров типа $[\text{Zn}(\text{4-БПДБ})(\text{NO}_2)_2]_n$ (где 4-БПДБ = 1,4-бис(4-пиридил)-2,3-диазо-1,3-бутадиен), приводящим к образованию высококристаллического нанопродукта [162].

Для получения однородных гексагональных нанокристаллов ZnO термogrавиметрическим анализом изучали разложение Zn-олеатных комплексов [163]. Разложение начинается при 523 и заканчивается при 763 К. Размер нанокристаллов зависит от времени (1–10 ч) и температуры термолиза, наночастицы могут быть редиспергированы в неполярных органических средах.

Методом пламенного пиролиза в присутствии избытка водорода получены покрытые углеродом наночастицы меди из водного прекурсора формиата меди [164] по схеме:



Как уже отмечалось, широко распространен термолиз олеатных комплексов, растворенных в 1-октадецене (см., например, [165–168]).

Значительные усилия предприняты для изучения термолиза различных карбоксилатных солей серебра [169–173], перфторкарбоксилатов [174], оксалата [175] и др. [176]. Для получения наночастиц требуется, как правило, невысокая (393–523 К) температура, продолжительное (8–24 ч) время реакции, инертная атмосфера. Так, наночастицы с высоким выходом образуются при разложении карбоксилатов серебра в растворе в присутствии водорода. Карбоксилатные группы репротонируются с последующим восстановлением иона серебра и образованием сферических наночастиц диаметром 4–6 нм [177]. Найдены условия регулирования размера, структурной организации наночастиц серебра из прекурсоров различных типов [178], включая координационные полимеры [179].

Активно исследуется термолиз солей металлов дикарбоновых кислот, главным образом оксалатов [180–184]. На структуру пиролизуемого продукта, – например, оксалата железа – оказывает существенное влияние его предыстория (температура и время осаждения, старение, морфология). Термическое разложение на воздухе приводит к образованию гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); при недостатке кислорода (773–973 К) образуется Fe_3O_4 с размером частиц 35–55 нм [185–189]:



Взаимодействием этиленгликоля и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с добавкой азотной кислоты (рН ~ 1.5) получают полнядерные оксалатные комплексы меди [119, 120]. В ходе их термолиза при 563 К образуется оксид одновалентной меди (куприт) Cu_2O , а при 1273 К – CuO . Полимерные структуры подобного типа могут формироваться и в случае 1,2- или 1,3-пропандиола, а также нитратов других металлов. В то же время реакция этиленгликоля с оксалатом марганца $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2$ или 3) сопровождается замещением воды и образованием нового сольватного комплекса $\text{MnC}_2\text{O}_4(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ [190]. Термолиз такого кристаллосольвата на воздухе приводит к квазиодномерной структуре Mn_3O_4 или Mn_2O_3 в виде “наноусов” или MnO при термолизе в инертной

атмосфере. Кинетически метастабильный MnO получают термолизом ацетата марганца в смеси олеиновой кислоты с триоктиламином [191], иногда разложение ведут при 473 К в олеиламине (образуется 2D структура – нанопластины 10.2×6.8 нм) или, в случае $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, – в триоктилфосфине [192]. Термолизом $\text{Mn}(\text{acac})_2$ в олеиламине, окислением MnO триметиламин-N-оксидом [193, 194] получают наночастицы Mn_3O_4 со структурой ядро-оболочка [195]. Наночастицы Mn_3O_4 обнаруживают ферромагнитные свойства при низких температурах, коэрцитивная сила – 8.9 кЭ при 5 К, что существенно выше этих показателей для блочного Mn_3O_4 . Наночастицы MnO малых размеров (5–10 нм) обладают слабым ферромагнетизмом при низких температурах, хотя антиферромагнитный переход блочного MnO находится в температурном диапазоне около 120 К.

Термическим разложением ацетилацетоната железа (538 К) в присутствии фенилового эфира, олеиламина и 1,2-гексадекандиола [196] или безводного олеата железа (573 К) получены суперпарамагнитные частицы оксида железа [197, 198].

Особо выделим термолиз солей лантаноидов. Термическим разложением комплекса, синтезированного из водного раствора нитрата европия с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой $\text{Eu}(1,3,5\text{-Bz}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получают одномерные (1D) нанопалочки толщиной 10–20 нм, шириной 50–100 нм и длиной от сотен нанометров до нескольких микрометров [199–201]. Интересно, что при термолизе до 873 К (две основные стадии потери массы на кривых ТГА – при 383 К – потеря воды и при 742 К – потеря органического лиганда) одномерная кристаллическая нить формирующегося наноматериала Eu_2O_3 сохраняется. Вообще говоря, Eu_2O_3 получен в виде наночастиц различной формы: палочек [202], нанопроволок [203], полых сфер [204], нанотрубок [205]. Внимание к таким структурам обусловлено их свойствами в достижении многих физических и химических показателей [206]: европий-допированный оксид иттрия (Eu^{3+} в решетке “хозяина” Y_2O_3) – лучший красный неорганический люминофор: эффективен для плазменных дисплеев в виде полых сфер, но малоэффективен с морфологией ядро/оболочка.

Термическим разложением (923 К, 3 сут в стальном реакторе и самогенерируемой атмосфере) ацетата европия получают однофазные кристаллические гексагональные нанопластины оксокарбоната европия EuO_2CO_3 [207]. Оксикарбонаты лантаноидов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, получаемые подобным путем, находят широкое применение в разнообразных областях [208, 209].

Люминесцентный ZnO формируется в условиях термолиза ацетата цинка в виде нанокарандаша [210].

Имеются разрозненные сведения о термораспаде ацетатов металлов в полимерных матрицах. Так, происходит образование композитов в ходе термолиза при высоких температурах (1273 К) ацетата кобальта в присутствии ПС, ПАК, полиметилвинилкетона (ПМВК) [211]. В результате карбонизации органической части образуется каталитически активный (к электровосстановлению кислорода) композит, содержащий кластеры кобальта.

Отметим интересный подход к получению монодисперсных оксидных наночастиц, исходя из оксидных порошков субмикронных размеров, основанный на контролируемых процессах растворения-рекристаллизации. При

медленном растворении порошка гематита микронных размеров в смеси олеиновой кислоты с 1-октадеценом и последующим разложением образующейся соли синтезированы наночастицы Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении 0.6:0.4 со средним диаметром 12.1 нм [212].

Коллоидные нанокристаллы оксидов переходных металлов со строго охарактеризованными размерами, формой, морфологией, кристалличностью, обладающие способностью к самосборке, находят широкое применение в науке и технике (катализ, сенсоры, биомедицина и др.) [213, 214].

5.3.3. Термораспад хелатных металлокомплексов

Один из наиболее простых и удобных методов получения наночастиц металлов или их оксидов – термическое разложение хелатных производных в высококипящих растворителях. В комбинации с сурфактантами типа олеиновой кислоты или олеиламина термолиз приводит к формированию монодисперсных частиц с однородной формой; иногда в качестве прекурсоров используют олеаты металлов, растворенные в октадеcene. Длинноцепочечные первичные амины, тиолы, карбоновые кислоты, фосфиноксиды – эффективные стабилизаторы в различных растворителях наночастиц как благородных металлов (см., например, [177], [215–219]), так и никеля, кобальта, железа [220, 221] и др. Процесс проводят при 573 К в атмосфере N_2 .

Длинноцепочечные кислоты или амины (по отдельности или вместе) используются как альтернатива сурфактантам. Например, стабилизация наночастиц диаметром 25–35 нм наблюдалась при термическом превращении комплекса *бис*-салицилидена кобальта (II) с олсиламином [222], а разложением при 488 К олеинаминового комплекса ацетата никеля [141] – стабилизация монодисперсных сферических частиц никеля или его оксида (2, 5 и 7 нм). Подобные примеры довольно многочисленны. Выделим образование нанокристаллического никеля (18.1 нм) в ходе контролируемого термического разложения его этилендиаминового (en) комплекса $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [223]. В статических условиях аутогенное разложение происходит при 473 К, кинетика его окисления следует механизму Джонсона–Мехла–Аврами (Johnson–Mehl–Avrami), энергия активации – 135.1 кДж/моль. Продукт устойчив к окислению до 350 °С. Кинетика деаминирования прослежена на примере твердофазного термолиза трис(этилендиамин)никель(II) сульфата [224].

Термическим разложением координационного пространственного полимера, включающего универсальный лиганд азид-анион $[\text{Pb}(\text{phen})(1\text{-N}_3)(1\text{-NO}_3)]_n$, получены наночастицы PbO [225].

Достаточно подробно изучен термолиз дипиридинных и фенантролиновых комплексов переходных металлов, в том числе и в связи с требованиями каталитического приготовления.

Контролируемый термолиз молекулярного прекурсора $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ в замкнутом реакторе в инертной атмосфере при 973 К приводит к формированию наночастиц ферромагнитного магнетита [226], в то время как термическое разложение тетрагидрата оксалата железа(III) в динамической инертной атмосфере уже при 483 К сопровождается незначительным формированием суперпарамагнитного оксида железа(III) и основного интермедиатного продукта FeC_2O_4 [227]. Конечными продуктами

термолиза являются вюстит (FeO), $\alpha\text{-Fe}$, магнетит (Fe_3O_4). Термолиз в окислительной атмосфере включает стадии дегидратации, восстановления до оксалата Fe(II) с последующим декарбоксилированием до гематита.

Компоненты реакционной среды могут оказывать существенное влияние на специфический механизм роста различных типов наночастиц. Превращение бромида тетраоктиламмония в триоктил аммонийбромид в ходе термолиза олеата Fe(III) является определяющим в формировании нанокристаллов оксида железа октаэдрической структуры [228, 229]. Постулируются различные механизмы термолиза таких прекурсоров, чаще всего основанные на составе и структуре конечных продуктов, хотя многие из них противоречивы. В большей степени это относится к дипиридильным комплексам Zn(II) и Cd(II) [230, 231], а также Ni(II) [232] и Fe(II) ([233] и литература там). Термолиз дипиридильного комплекса никеля протекает при 723 К в течение 24 ч в токе аргона с образованием гранецентрированной кубической фазы наночастиц Ni^0 с размерами 3.5–5.0 нм. Механизм разложения трис(бипиридил)железа(II) дихлорида в токе аргона (вероятно, как и никелевого аналога) включает две стадии отщепления лиганда с образованием координационно ненасыщенных центров железа, способствующих Н-отщеплению в пиридиновом цикле, с последующим присоединением ионов хлора и восстановлением ионов железа, приводящим к образованию наночастиц (50–72 нм) по схеме 5.3.

Скорее всего, многостадийным является и термолиз (643 и 873 К) бисхелатных азометинов 2-гидрокси- и 2-N-тозиламинобензальдегидов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) в конденсированной фазе [234]. Общая схема термолиза хелатов шиффового типа может быть представлена схемой 5.4.

Для разных комплексов зафиксировано образование самоорганизованных нанокомпозитов на основе кристаллических кластеров сульфида кобальта

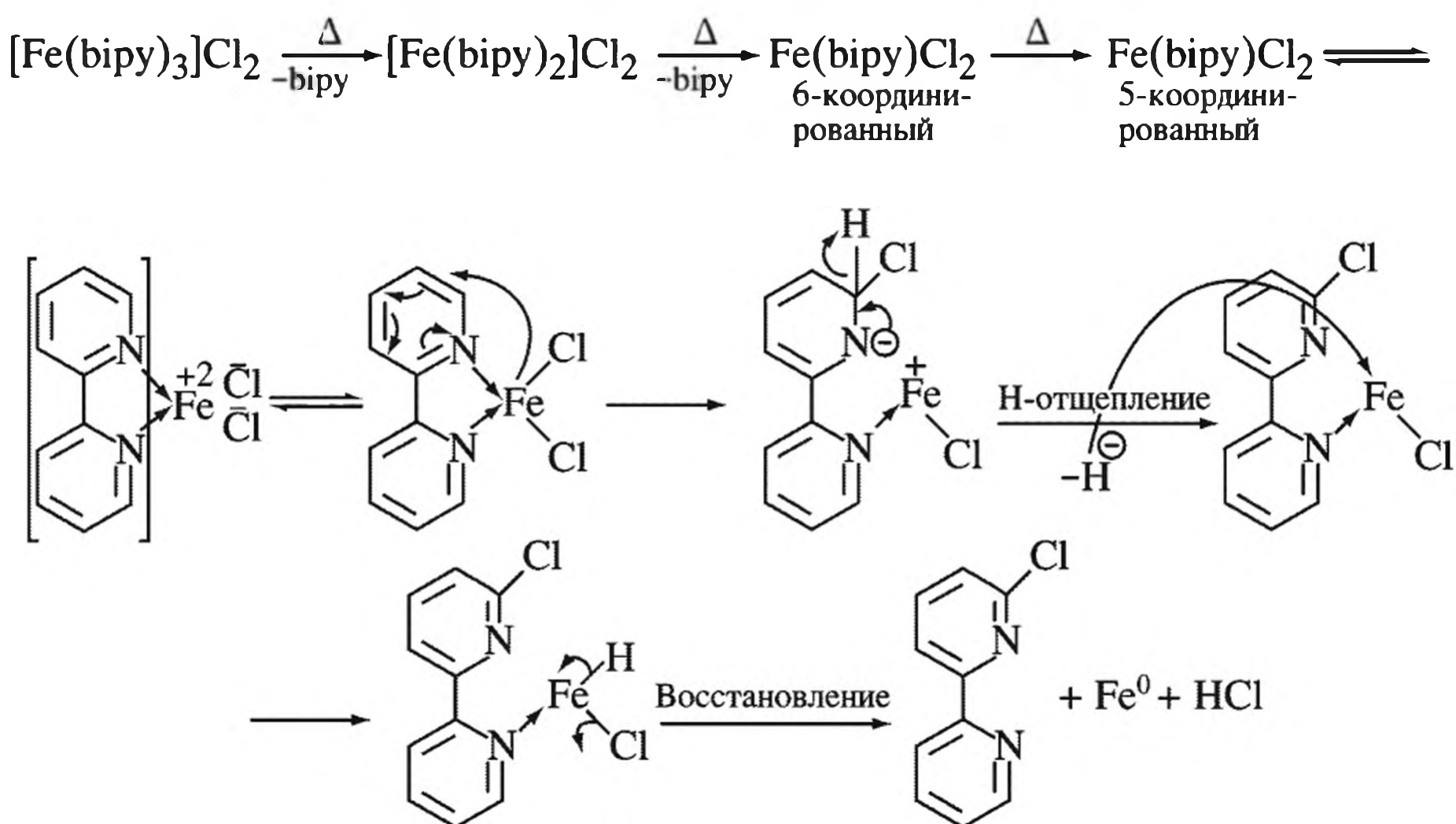
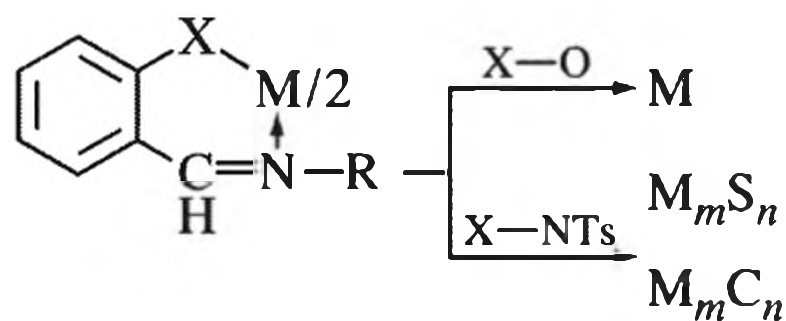


Схема 5.3. Механизм термического разложения трис(бипиридил)железа(II) дихлорида до Fe(0) в инертной атмосфере

Схема 5.4. Термолиз хелатных комплексов

M – Cu, Co, Ni; X – O, NTs; Ts – SO₂C₆H₃Me;
R – C₂H₅, C₆H₅, C₁₀H₇



(Co₉S₈) (термолиз при 593 K) и Co₆S₅ (термолиз при 873 K), Ni₃S₂ и NiC, нанокристаллической меди со структурой “ядро (нанокристаллическое – частицы 2–3 нм собраны в агрегаты 10–20 нм и даже крупнее) – оболочка” из продуктов уплотнения деструкции лиганда, как правило, с молекулярной массой 1000–1500. Такой путь представляет собой один из вариантов “восходящего” метода (метод “снизу вверх”) [235]. Недавно таким путем получены наночастицы нитрида меди [236].

Термическим разложением соответствующих металлсурфактантных комплексов получают нанокристаллы металлов, металлоксиды и металлсульфиды [237]. Наночастицы серебра со средним размером 60 нм сферической морфологии приготовлены термолизом (623 K) 2-пиридинкарбоксилатного комплекса Ag(PPh₃)₂(2-пуСОО) в присутствии олеиновой кислоты, тогда как в отсутствие сурфактанта образуются крупные частицы блочного серебра гранулированной формы [238].

Твердофазный термолиз (773 K, 5 ч, на воздухе) металлоорганического прекурсора бис[(салицилальдеальдегидеато)₂Co(II)] [239, 240] – сравнительно простой путь приготовления наночастиц (20–30 нм) Co₃O₄ – важного полупроводника *p*-типа с высокими газосенсорными, каталитическими и электрохимическими свойствами [241–243]. Оказался удобным метод получения однородных частиц NiO при сравнительно невысокой (773 K) температуре – термолиз на воздухе N,N-(бис(салицилиден)этилен-1,2-диамин)никеля в отсутствие темплатов или сурфактантов [244].

Разработан двустадийный путь синтеза наноструктурированного ZnO, первая стадия которого включает получение нанопроволоки в карботермическом восстановительном процессе [245]. Смешение ZnO с бактериями *Eucalyptus sp.*, восстановление до Zn⁰ при 1173 K в токе азота с последующим окислением нанопроволоки (573–673 K) воздухом и охлаждением до комнатной температуры [246]. Морфология формирующегося продукта – наноструктурированный ZnO гексагональной структуры с высокой степенью чистоты и кристалличности.

Термолиз комплекса Zr(IV) с хелатообразующим лигандом удобен и для получения наиболее распространенной однофазной керамики кубической формы ZrO₂ [247]. Речь идет о термолизе бис-аква-трис-салицилальдегид циркония(IV) нитрата в олеиламине с добавками трифенилфосфина, осуществляющими контроль за размерами частиц. Формируются наночастицы цирконила квазисферической формы с размером около 30 нм.

Термическими превращениями гафнийсодержащих соединений (см. раздел 5.6.8) получены гафнийсодержащие наноконкомпозиты. Оптимизированы термодинамические условия равновесного состава системы Hf–C–O–H и условия формирования карбида гафния (высокотемпературного композиционного материала, $T_{пл} = 3928 \pm 20$ °C).

Недавно [28] проведен анализ термических превращений металлокомплексов; ниже, в разделе 5.6, приведены сведения об их термоллизе в полимерных матрицах, а в разделе 5.5 – о полимеризации с последующим термоллизом акриламидных комплексов переходных металлов.

5.4. Сопряженный термоллиз – совместное формирование наночастиц и полимерной матрицы

Методы стабилизации наноразмерных частиц являются широкой областью современных исследований [248]; некоторые из них уже анализировались в этой книге. Особенно перспективно создание композитов на принципах саморегулированной стабилизации высокодисперсных металлочастиц на уровне металлсодержащий прекурсор – мономер с последующей полимеризацией и термоллизом сформировавшейся системы. Ниже рассмотрены наиболее важные из таких вариантов.

5.4.1. Термические превращения карбоксилатов металлов на основе непредельных карбоновых кислот

Термоллиз металлосодержащих мономеров – карбоксилатов металлов непредельных моно- и дикарбоновых кислот – относительно малоизученная, интенсивно развивающаяся область исследований [249–251], которая может явиться наилучшим воплощением идеи стабилизации наночастиц *in situ*. К таким соединениям относятся акрилаты (MAcr_n), метакрилаты, малеинаты (MMal_n), итаконаты (MItac_n), фумараты (MFum_n) щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, а также их полисоли [252, 253]. Этот ряд может быть расширен за счет солей ацетиленкарбоновых кислот [254]. Такие соединения, способные к полимеризационным превращениям, получили название металломономеров.

Исследования термопревращений подобных соединений в большинстве своем носят качественный характер [255–262]. Например, начальные температуры распада акрилатов переходных металлов возрастают в следующем ряду: $\text{Fe} < \text{Cr} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn}$, но эти температуры ниже температуры распада полиакриловой кислоты. Вероятно, это связано с каталитическим влиянием на деструкцию полиакрилатных фрагментов ионов или наночастиц металлов. Предварительное γ -облучение (200–600 кГр) полиакрилатов Ni(II) , Co(II) и Cu(II) уменьшает начальные температуры распада с увеличением дозы облучения [263]. Стадийный механизм наблюдается и в комплексных акрилатах состава $\text{M(phen)(Acr)}_2(\text{H}_2\text{O})_\nu$, где phen = фенантролин, $\text{M} = \text{Mn(II)}$ ($\nu = 0$), Ni(II) ($\nu = 2$), Cu(II) ($\nu = 1$), Zn(II) ($\nu = 2$) (ТГА, ДТГ, воздух, 293–1273 К, скорость нагрева – 10 град./мин) [264]. Все температурные макростадии термоллиза рассматриваемых акрилатов металлов, за исключением цинксодержащего комплекса, экзотермичны. Твердофазными продуктами распада являются соответственно Mn_2O_3 , NiO , CuO и ZnO .

Изучение термоллиза карбоксилатов металлов непредельных кислот как в режиме ТА, так и в режиме СГА позволило выявить общую картину характера

их превращений, состоящую в последовательности трех основных, различающихся по температуре макростадий [156]: дегидратация (десольватация) исходных металломономеров (403–473 К); стадия твердофазной гомо- и сополимеризации дегидратированного металломономера (мономеров) (473–573 К); декарбоксилирование образовавшегося металлополимера до металлосодержащей фазы и бескислородной полимерной матрицы при температурах > 523 К (в случае карбоксилатов меди – выше 453 К), сопровождающееся интенсивным газовыделением.

Наиболее информативные количественные данные о кинетике и термодинамике термопревращения таких прекурсоров получены в условиях СГА в неизотермическом замкнутом реакторе [265–272] на примерах $\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4$ (CuAcr_2); $\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CoAcr_2); $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NiAcr_2); $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FeAcr_3); сокристаллизатов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6] \cdot [\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2]_{2.4}$ (FeCoAcr_2) и $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6] \cdot [\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2]_{1.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}_2\text{CoAcr}_2$); $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CoMal_2); $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{OCOCH}=\text{CHCOO})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FeMal_3).

Зависимость степени газовыделения от времени $\eta(t)$ для них удовлетворительно аппроксимируется зависимостью

$$\eta(t) = \eta_{1f}[1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{1f})[1 - \exp(-k_2\tau)], \quad (5.9)$$

где k_1, k_2 – эффективные константы скорости превращения ($W = d\eta/dt$); $\eta_{1f} = \eta(t)$ при $k_2\tau \rightarrow 0$ и $k_1\tau \rightarrow \infty$; $\tau = t - t_0$; t_0 – время прогрева образца.

Примечательно, что отношение m_0/V (m_0 – начальная масса образца; V – объем реакционного сосуда) практически не влияет на скорость превращения и свидетельствует о протекании процесса термолиза в конденсированной фазе. В табл. 5.8 обобщены кинетические характеристики термопревращений исследованных соединений. Обращает внимание тот факт, что при термолизе FeAcr_3 наблюдаются две температурно-разделенные области газовыделения с разными кинетическими параметрами: низкотемпературная (< 573 К) и высокотемпературная (> 573 К). Одним из объяснений этого явления может быть предположение о протекании двух параллельных процессов газовыделения. По уменьшению способности к газовыделению MAcr_n можно расположить в ряд: $\text{Cu} \geq \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. Продуктами термического превращения MAcr_n и MMal_n в газовой фазе являются CO_2 , CO , H_2 , пары H_2O , акриловой (при термолизе MAcr_n) и малеиновой (MMal_n) кислот, C_2H_4 (CuAcr_2), CH_4 (CoAcr_2 , NiAcr_2) [256, 273]. Твердые продукты превращения представляют собой внедренные в декарбоксилированный полимер наночастицы соответствующего металла или (и) его оксида (феррит кобальта, CoFe_2O_4 в случае сокристаллизации FeCoAcr или Fe_2CoAcr).

Анализ путей химических превращений показывает, что в предположении энергетической неравноценности связей $\text{M}-\text{O}$ в неопределенных карбоксилатах металлов первичным актом распада являются соответственно радикалы $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^\bullet$ или $^\bullet\text{OOCCH}=\text{CHCOO}^\bullet$, инициирующие полимеризацию, затем следует декарбоксилирование металлополимера. Схема превращений на примере акрилатов металлов приведена на схеме 5.5 (аналогичная схема может быть построена и для малеинатов металлов).

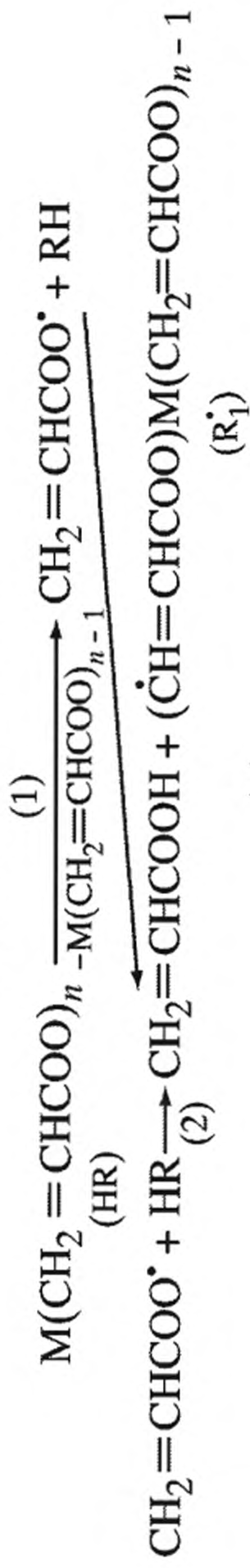
Сопоставление уравнений материального баланса и количественных данных по выходу газообразных и летучих продуктов термолиза с учетом

Таблица 5.8. Кинетические параметры термолитза неперелельных карбоксилатов переходных металлов

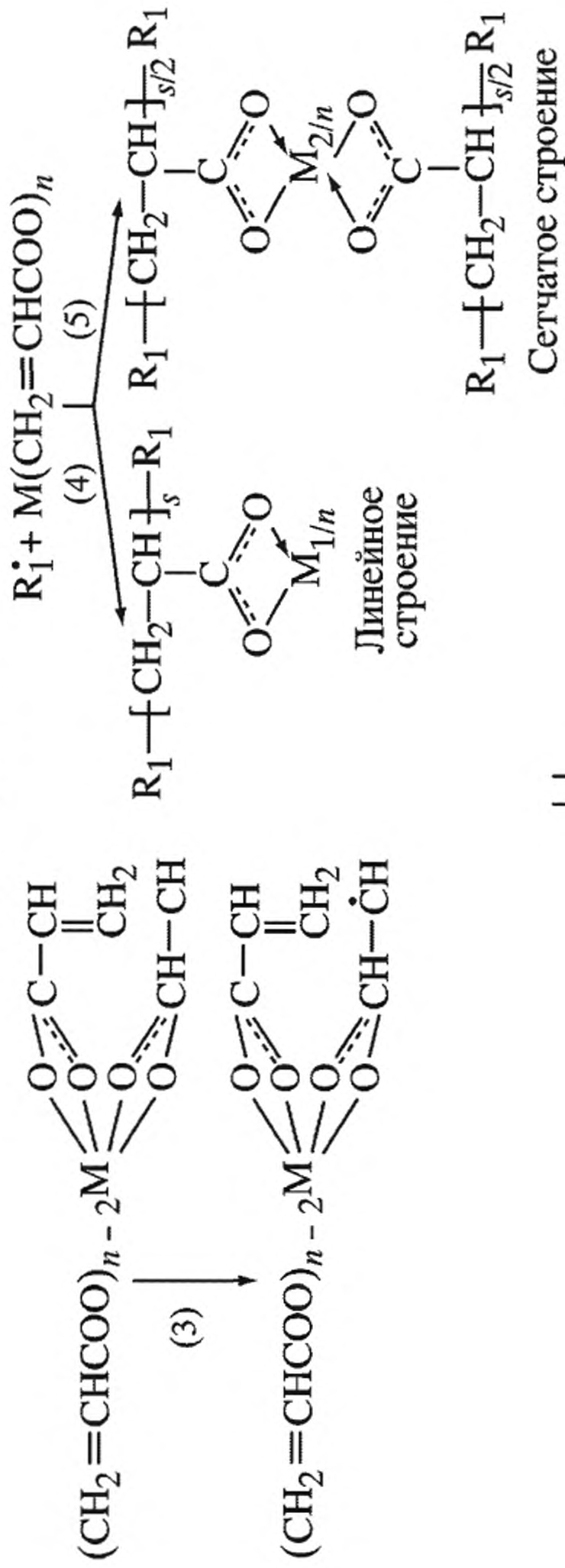
MR _n	T _{опт} , °C	η _{1f} , Δα _{Σf}	η _{1f} Δα _{Σf} = Aexp[−ΔH/(RT)]		k	k = k ₀ exp[−E _a /(RT)]		Литература	
			A	ΔH, кДж/моль		k ₀ · с ^{−1}	E _a , кДж/моль		
CuAcr ₂	190–240	η _{1f} Δα _{Σf}	1.8 · 10 ⁴ 3.6	48.1 12.5	k ₁ k ₂	9.5 · 10 ¹¹ 9.2 · 10 ¹¹	154.7 163.0	[264]	
CoAcr ₂	350–390	η _{1f} Δα _{Σf}	1.0 1.55	0 0	k ₁ k ₂	3.0 · 10 ¹⁴ 0	238.3 0	[265]	
FeAcr ₃	200–300	η _{1f} Δα _{Σf}	1.0 1.6 · 10 ²	0 25.5	k ₁ k ₂	4.2 · 10 ²¹ 0	246.6 0	[267]	
	300–370	η _{1f} Δα _{Σf}	1.0 1.7 · 10 ²	0 26.3	k ₁ k ₂	1.3 · 10 ⁶ 0	127.5 0		
NiAcr ₂	300–380	η _{1f} Δα _{Σf} Δα _{Σf}	2.6 1.4 · 10 ¹¹ 1.2	1.1 125.4 ($<340\text{ }^{\circ}\text{C}$) 10.5 ($>340\text{ }^{\circ}\text{C}$)	k ₁ k ₂	1.7 · 10 ¹⁷ 7.5 · 10 ⁸	242.4 156.8	[266]	
		FeCoAcr	340–390	η _{1f} = 0.65(340 °C) – 0.45(390 °C) Δα _{Σf}		5.25 · 10 ²	7,5	k ₁ k ₂	2.3 · 10 ¹² 6,0 · 10 ⁸
Fe ₂ CoAcr	340–390	η _{1f} = 0.5(340 °C) – 0.3 (390 °C) Δα _{Σf}		1.9 · 10 ²	6,0	k ₁ k ₂	2.6 · 10 ¹² 6.6 · 10 ⁵	204.8 125.4	[268, 269]
CoMal ₂	340–370	η _{1f} Δα _{Σf}	1.0 1.3 · 10 ²	0 23.4	k ₁ k ₂	1.6 · 10 ⁶ 0	125.4 0	[270]	
FeMal ₃	300–370	η _{1f}	0.59 · 10 ²	23.4	k ₁	3.3 · 10 ⁷	133.8	[271]	
		Δα _{Σf} = 4.78(300 °C) – 7,4 (370 °C)		k ₂	1.0 · 10 ⁷	110.8			
Примечание. η = Δα _{Σf} /Δα _{Σf} – глубина превращения, где Δα _{Σf} = α _{Σf} – α _{Σ,0} ; Δα _{Σf} = α _{Σf} – α _{Σ,0} ; α _{Σf} , α _{Σ,0} – соответственно конечное, текущее и начальное общее число молей выделившихся газообразных продуктов распада на 1 моль исходного вещества при комнатной температуре (α _{Σ,0} – газовыделение связано с процессами дегидратации и полимеризации).									

этих схем показало, что состав твердой фазы в ходе превращения переменен: в случае акрилатов его можно представить балансовым соотношением MO_r(CH₂CHCOO)_{p-k}(CH₂CH)_k(CHCHCOO)_{q-l}(CHCH)_l, а для малеинатов – MO_r(=CHCOO)_{2p-k}(=C–)_k(=CCOO)_{2q-l}(=C–)_l, где до начала декарбоксилирования r = k = l = 0 (r ≠ 0 в случае FeAcr₃), p и q – соответственно количество внутрицепных и концевых (обедненных водородом) карбоксилатных групп. Важной, но редко обсуждаемой проблемой является морфология и топография твердофазных продуктов термолитза карбоксилатов, позволяющие расширить спектр представлений о физикохимии процесса. Исходные порошки MAcr_n и MMal_n представляют собой оптически прозрачные, кристаллообразные пористые частицы, характеризующиеся отсутствием кристалличности на расстояниях, сопоставимых с длиной волны проходящего света,

Инициирование



Полимеризация



Декарбосилирование

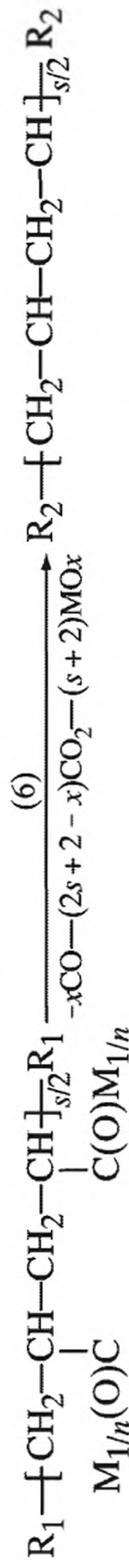


Схема 5.5. Основные пути термического превращения акрилатов металлов

$\text{R}_2 - \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ – обеснанный водородом декарбосилированный диакрилатный фрагмент; M , MO_x – соответственно общее выражение для металла ($x = 0$) или его оксида ($x > 0$)

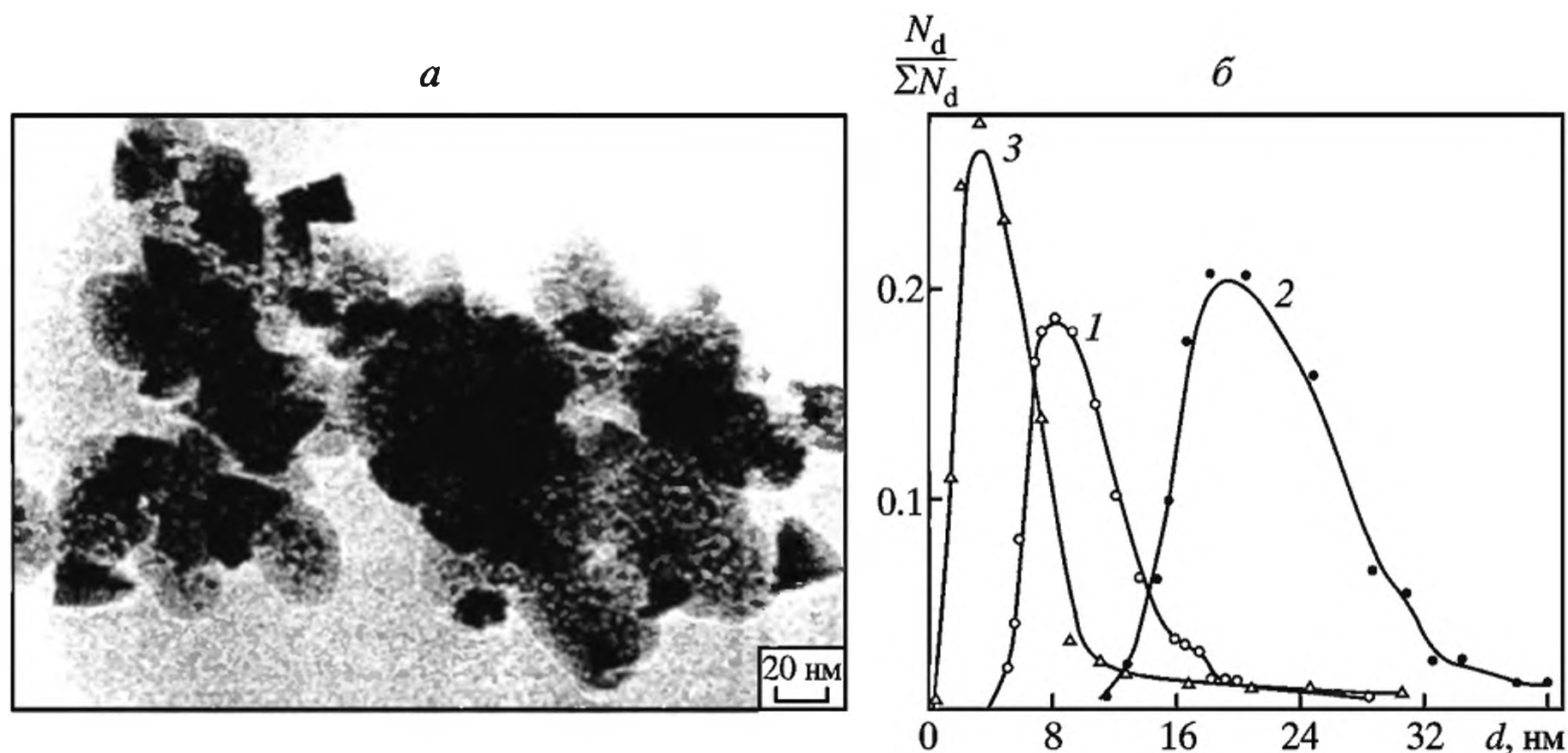


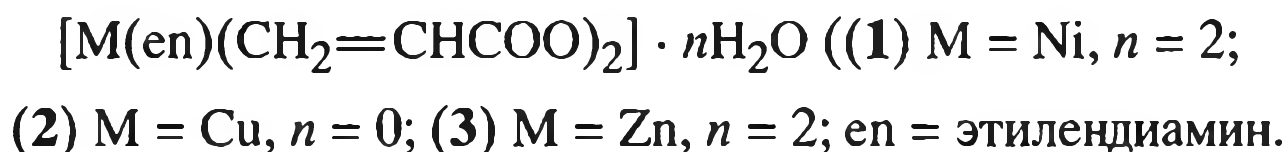
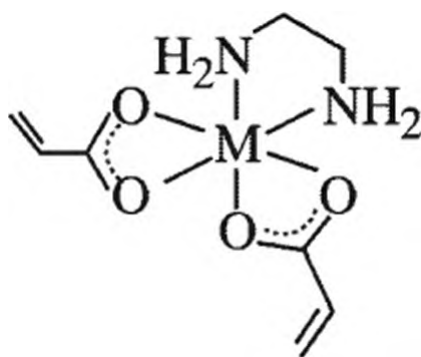
Рис. 5.13. Электронно-микроскопический снимок частиц продукта термоллиза при 623 К $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и распределение по размерам металлосодержащих частиц (б): 1 – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

и обладающие достаточно высоким уровнем удельной поверхности ($S_{\text{уд}}^0 = 9\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$), причем термоллиз не приводит к существенному изменению $S_{\text{уд}}$. Однако в ряде случаев (CuAsr_2 , CoAsr_2 , частично NiAsr_2) наблюдается диспергирование крупных агрегатов, приводящее к снижению среднего размера частиц и возрастанию $S_{\text{уд}}$ в 2–3 раза с последующим ее падением, обусловленным спеканием [265, 266]. Уже на начальных стадиях (за время прогрева образца) происходит потеря прозрачности частиц, их поверхность становится “сахароподобной”, что может быть результатом десольватационных процессов и свидетельствовать о существенной роли объемного гомогенного протекания реакции. Таким образом, топохимически термоллиз этих соединений представляет собой гетерогенно-гомогенный процесс [267, 268, 270].

Оценка среднего размера декарбоксилированных металлополимерных частиц (по данным $S_{\text{уд}}$) составляет $\sim 20\text{--}30 \text{ нм}$ в случае CuAsr_2 и $\sim 30\text{--}50 \text{ нм}$ – для CoAsr_2 . Изучение топографии методами ЭМ и электронной дифракции [267, 271] показывает, что для них характерна морфологически близкая картина (рис. 5.13, а): достаточно узкое распределение по размерам со средним диаметром частиц 4–9 нм (рис. 5.13. б) и однородное расстояние между частицами в матрице – в среднем 8–10 нм. По-видимому, это свидетельствует о большой степени псевдогомогенности процессов декарбоксилирования и образования новой фазы. Следует отметить, что средний размер частиц продуктов термоллиза предельных металлокарбоксилатов существенно выше, чем непердельных карбоксилатов металлов (см. рис. 5.13. б).

Представляют интерес, благодаря своим особым оптическим свойствам [274–277], акрилаты лантанидов. Координационная емкость переходных металлов в акрилатах лантанидов может дополняться не только молекулами воды, но и другими лигандами, например аминами. В этом отношении

интересна работа [278], в которой исследована термическая стабильность смешанных акрилатных и этилендиаминных металлокомплексов



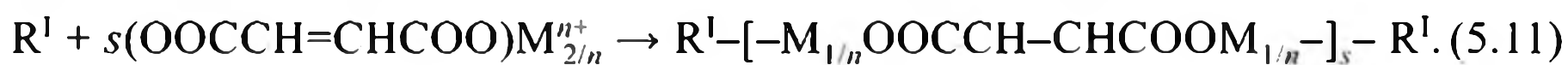
После дегидратации следует стадия отщепления этилендиамина, конечный продукт – оксид металла. Исключение составляет медный комплекс, образующий металлическую медь. Охарактеризованы комплексы акрилатов с тетрадентатными триподальными лигандами [279, 280]. Они обладают супероксиддисмутазаподобной активностью, которая особенно высока в комплексах с ароматическими аминами (2,2'-или 4,4'-дипиридилем, 1,10-фенантролином), моделирующих различные биологические объекты. К сожалению, в работах [279, 280] не акцентируется внимание на стадии полимеризации акрилатных комплексов, их роли как в процессе термолиза, так и в характеристике образующихся наночастиц.

Синтетические подходы и структура предтермолизуемых карбоксилатов непердельных дикарбоновых кислот отличаются от монокрбоновых. Во-первых, уже на стадии их синтеза (как показано на примере малеинатов, фумаратов, итаконатов, ацетилендидикарбоксилатов [254, 281]) формируются координационные полимеры. Так, в соответствии с данными РСА непердельные дикарбоксилаты металлов могут иметь как мономерную (гидромалеинаты $Co(II)$ и $Fe(II)$ состава $M(C_4H_3O_4)_2 \cdot 4H_2O$), так и полимерную цепочечную (фумарат $Co(II)$, $CoC_4H_2O_4 \cdot 5H_2O$) или трехмерную (малеинат $Co(II)$, $CoC_4H_2O_4 \cdot 3H_2O$) (координационные полимеры) структуры (рис. 5.14), кратная связь в которых не принимает участия в координации с атомом металла. Стоит, однако, отметить, что механизм их термических превращений практически такой же, как и непердельных монокрбоксилатов металлов [271, 273]: с повышением уровня тепловых колебаний решетки дегидратированного мономера (при повышении температуры) весьма вероятен разрыв наиболее слабых связей $M-O$ с образованием бирадикалов лигандов: $\cdot OOCCH=CHCOO\cdot$ (например, в случае малеинатов). Взаимодействие этих радикалов с малеинатными металлосодержащими фрагментами приводит к появлению соответствующей кислоты и радикала $R\cdot$ с обедненной водородом малеинатной группой:



где $RH = (CHCOO)_2M_{2/n}^{n+}$; $R^{\cdot} = (\cdot CCOO)_2M_{1/n}^{n+}$.

Образовавшийся радикал R^{\cdot} участвует в реакции роста и обрыва цепи с образованием полимера сетчатого или линейного строения:



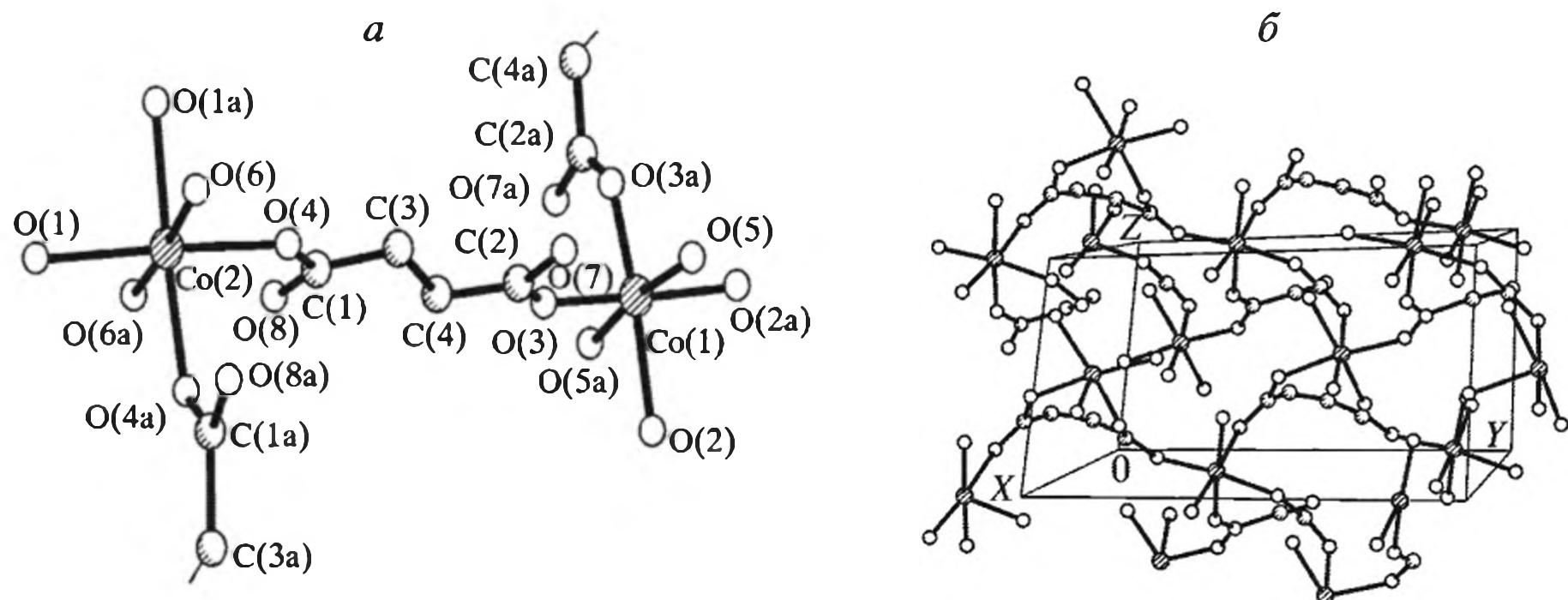
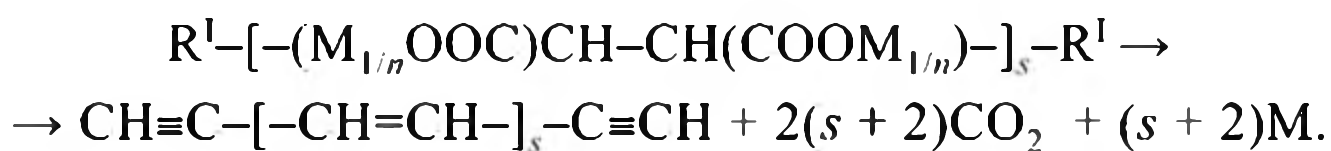


Рис. 5.14. Молекулярная структура координационных полимеров пентагидрата фумарата (а) и малеината Co(II) (б)

С повышением температуры металлосодержащие группы сформировавшегося полимера подвергаются декарбоксилированию с образованием металла и (или) его оксида:



Дополнительная термополимеризация с участием кратных связей в составе декарбоксилированных продуктов, вероятно, способствует возникновению сегчатых сшитых структур, на что указывает отсутствие растворимости продуктов реакции в органических растворителях.

Таким образом, в общем виде изменение состава твердого продукта в ходе термического превращения акрилатов и малсинатов металлов можно записать в виде долей С–Н–О-фрагментов:



где $x = y = z = 0$ ($z \neq 0$ в случае малеината железа (III)); p и q – соответственно количество внутрицепных и концевых, обедненных водородом групп ($p + q = 1$).

Неизотермическим методом (ТГ, ДТГ, ДТА, 273–873 К, 5 град/мин) изучен термолиз малсинатов и фумаратов Cu(II) и Zn(II) [282]; их термоустойчивость: $Cu_{Fum} > Cu_{Mal}$, $Zn_{Fum} > Zn_{Mal}$ – для процесса дегидратации комплексов и $Cu_{Fum} \approx Cu_{Mal}$, $Zn_{Fum} > Zn_{Mal}$ – в случае дегидратированных комплексов.

Сопоставлен термолиз карбоксилатов переходных металлов – геометрических изомеров (*цис*-, *транс*-) малеатов и фумаратов Zn(II), Cu(II) [283] и Mn(II), Co(II), Ni(II) [282] с целью выяснения влияния изомерной структуры лиганда на термическую стабильность и механизм терморазложения в атмосфере воздуха. Для никелевых солей стадия дегидратации начинается при 403 К и заканчивается при 498 К. Вторая стадия – быстрое (с потерей 69% массы при 663 К) окислительное разложение до конечного продукта NiO – указывает на его образование непосредственно из никельфумарата. Предложена последовательность реакции термолиза на воздухе, приведенная на схеме 5.6.

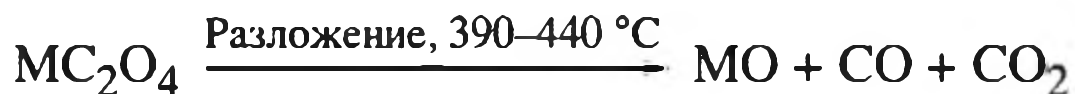
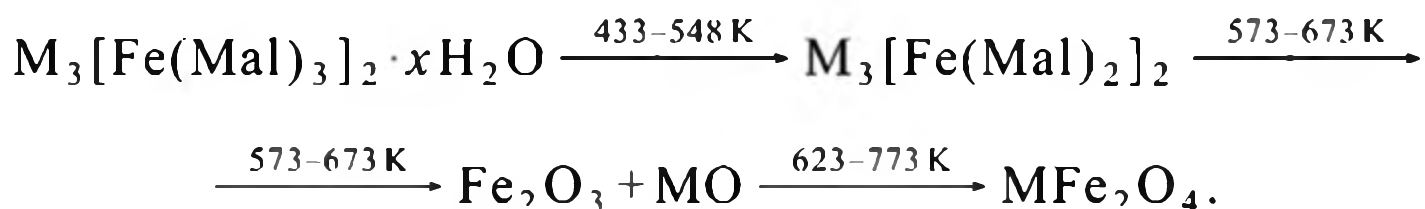


Схема 5.6. Схема термолитиза малеатов и фумаратов металлов на воздухе

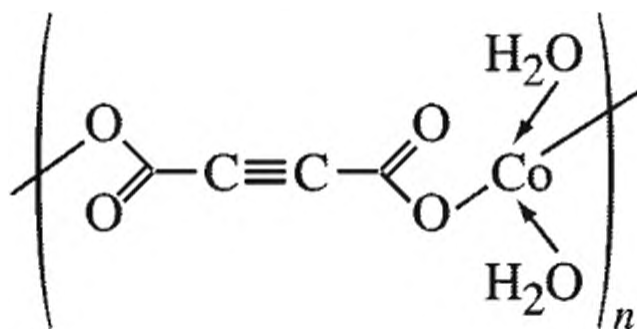
Вероятно, такой механизм требует существенных уточнений. Во-первых, в нем не учитывается полимерная структура солей на стадии разложения; во-вторых, в ней игнорируется самое слабое звено – карбоксилатная группа, с которой и начинается распад дегидратированных солей.

Термический анализ показывает, что фумараты более стабильны, чем соответствующие малеаты. Термолитиз феррималеинатов $M_3[Fe(\text{Mal})_3]_2 \cdot xH_2O$, $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ (режим ТА, статическая воздушная атмосфера, до температуры 873 К) позволил установить [260] общие моменты разложения (стадийность превращения): дегидратирование феррималеинатов до ферритов – после дегидратации Fe(III)-прекурсор превращается в промежуточный Fe(II)-продукт $M_3[Fe(\text{Mal})_2]_2$; деструкция органического мономера до оксида железа(III) и MO; образование феррита MFe_2O_4 согласно следующему ряду превращений:



Более подробно получение мультиметаллической керамики с использованием полимер-опосредованного синтеза непредельных карбоксилатов рассматривается в разделе 5.6.6.

Основными газообразными продуктами термического превращения ацетилендикарбоксилата Co(II) (CoАДК)



в температурном интервале 413–1223 К согласно данным ИК- и масс-спектрологии являются H_2O , CO_2 , C_2H_2 и C_6H_6 , что связано с процессами дегидратации и декарбоксилирования, которые наблюдаются уже на стадии полимеризации (161–210 °С, тепловой экзоэффект – 100.8 Дж/г) (рис. 5.15) [254].

При температурах 413–453 К в ходе термолитиза CoАДК скорость газовой выделенной удовлетворительно описывается уравнением скорости первого порядка

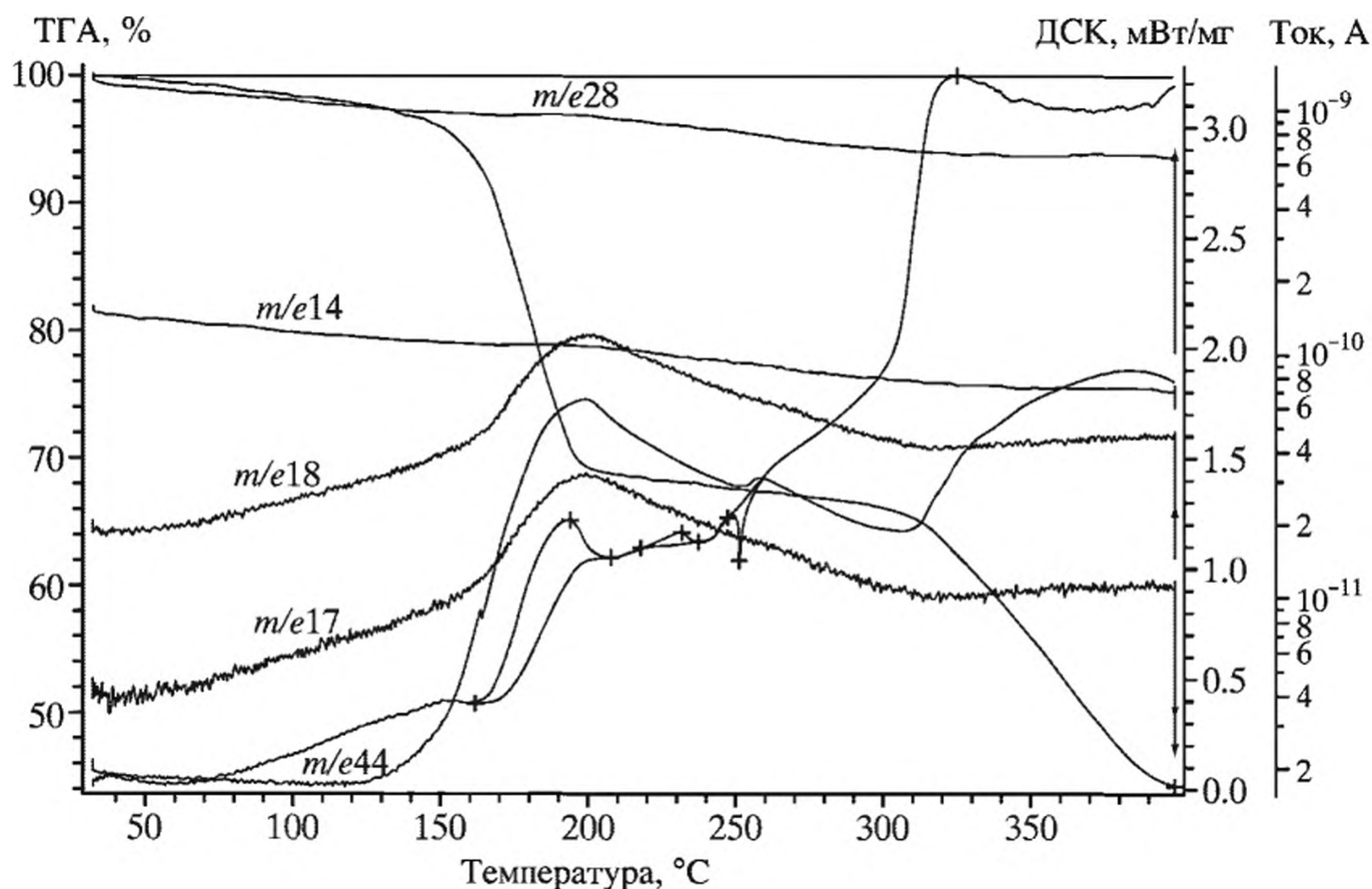


Рис. 5.15. ТГА, ДСК и масс-спектры ацетилендикарбоксилата Co(II) (скорость нагрева – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, аргон)

Пояснения см. в тексте

$W = d\eta/dt = k(1 - \eta)$, где $\eta = (\alpha_t - \alpha_0)/(\alpha_\infty - \alpha_0)$ – степень превращения; α_t , α_0 , α_∞ – соответственно текущее, начальное и конечное число молей выделившихся газообразных продуктов на 1 моль исходного СоАДК; $k = 1.6 \cdot 10^{15} \times \exp[-35800/(RT)] \text{ с}^{-1}$. Установлено, что полное декарбоксилирование металлосодержащих фрагментов СоАДК завершается выше 673 K , а при температурах $> 1073 \text{ K}$ прекращается общее газовыделение. При этом наблюдается значительная (до 70 мас.% при 1223 K) потеря массы образца.

Выявлена важная структурная особенность ацетилендикарбоксилатных солей – наличие критических условий существования [284]. В процессе дегидратации ацетиленкарбоксилаты сохраняют стабильность только до определенного критического момента, соответствующего минимальному содержанию координационно-связанной воды. При малом изменении параметра – уменьшении количества молекул воды до критического, происходит резкое разрушение кристаллов, сопровождающееся разрывом химических связей с образованием радикальных пар и фрагментов, способных инициировать полимеризационные процессы, т.е. происходит механохимическая активация. Энергии напряжений, рассчитанные методом DFT, составляют $70\text{--}100 \text{ кДж/моль}$ [285].

Таким образом, термолиз неперелых карбоксилатов металлов и изучение свойств продуктов демонстрирует пример совмещения синтеза наночастиц с одновременной стабилизацией их образующейся декарбоксилированной матрицы контролируемой толщины (метод “в одном горшке”).

5.4.2. Сокоонденсация паров металла на полимерных подложках

Перспективным представляется сочетание термолиза с низкотемпературными методами внедрения наночастиц в полимеризационноактивные мономеры. Один из таких методов – получение наночастиц металлов в пленках поли-*n*-ксилилена – заключается в одновременной сокоонденсации на охлаждаемой жидким азотом подложке паров металла и/или полупроводника и мономера – *n*-ксилилена, который, в свою очередь, синтезируют пиролизом циклического ди-*n*-ксилилена ([2.2]парациклофана) [286–288]. Сокоонденсат подвергается низкотемпературной твердофазной полимеризации, что предотвращает агрегацию частиц металла на стадии формирования нанокомпозита; содержание металла в пленках достигает ~50 об. %. Принципиальная картина такого метода получения композитов приведена на рис. 5.16.

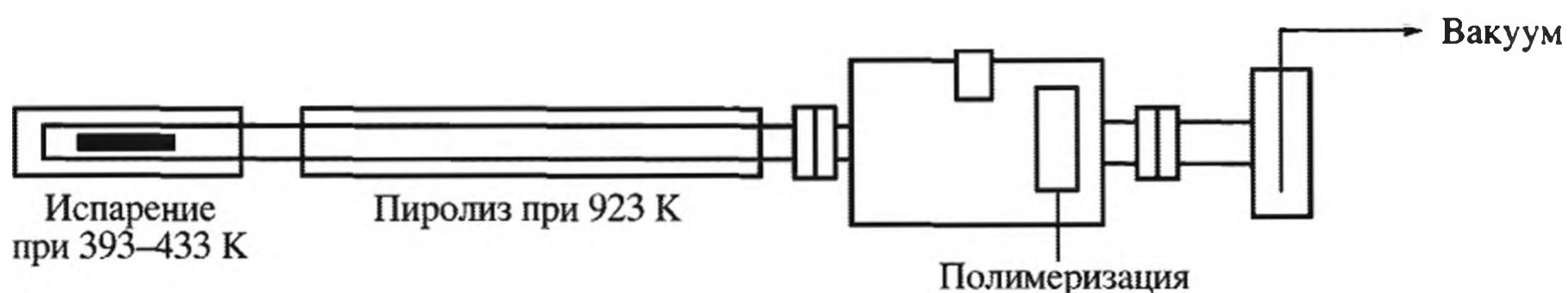


Рис. 5.16. Установка для получения нанокомпозитных пленок

Молекулы циклофана, проходя через пиролизную зону, превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла или молекулами полупроводника. Затем по реакции термической полимеризации образуется поли-*n*-ксилилен (или его производные), а в полимерной матрице появляются наночастицы или их кластеры размером от 1 до 20 нм (в зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы, характеризующиеся довольно узким распределением по размерам, в основном локализованы в аморфных областях полимера [289–293].

Подобным способом в поли-*n*-ксилиеновых пленках были стабилизированы наночастицы Ag, Zn, Cd, Pb [294], Cr [295], Mn [296] и др. Стабилизация наночастиц может осуществляться как по пути формирования кластер металла (Cr, Mn) – полимерная матрица, так и за счет образования π -комплексов *d*-металлов с хиноидной формой *n*-ксилиенового мономера. Комплексообразование полимера с *d*-металлами приводит к модификации его свойств, материал уже не является двухфазным.

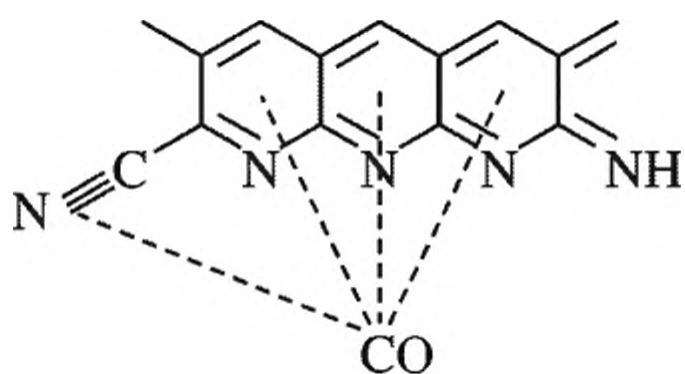
Аналогичное поведение по отношению к *n*-ксилилену можно ожидать и от других металлов *d*-подгрупп: хрома, марганца и железа [296]; разновидностей таких способов довольно много, однако целенаправленное изучение супрамолекулярных ансамблей таких композитов только начинается.

5.4.3. Металл/углеродные наноккомпозиты, получаемые пиролизом

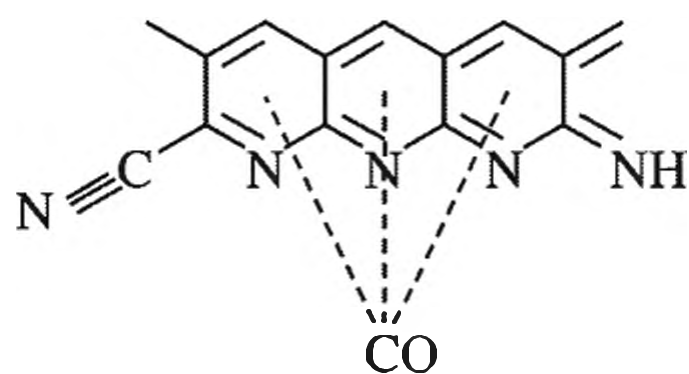
В условиях карбонизации волокон ПВХ, ПВС, ПАН, гидратцеллюлозы и др. в сочетании с металлосодержащими прекурсорами получают металл/углеродные наноккомпозиты. Типичная процедура их получения состоит из стадий тщательного перемешивания прекурсора углеродного материала с раствором соли металлов (чаще всего нитратов), ультразвуковой гомогенизации, фильтрации и сушки на воздухе с последующим термолизом при 870 К и пиролизом при более высоких температурах (иногда вплоть до 2070–2270 К в зависимости от состава композита) [297]. Химическая стабильность материала в значительной мере зависит от природы исходного полимера, условий термолиза, введения различных добавок (см., например, [298, 299]).

Композитные мембраны с улучшенными массообменными (селективность, проницаемость) и эксплуатационными (механическая прочность, термо- и химическая прочность) свойствами получают карбонизацией феноло-формальдегидных смол на керамических носителях – трубчатой или плоской керамике (с широким диапазоном пористости – от 40 нм до 5 мкм) на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 [300, 301]. Карбонизация завершается при нагреве до 973 К; в случае поверхностного слоя на керамике формируется почти полностью графитовая структура мембран, в том числе и в порах.

Термостабильный углеродный наноккомпозит на основе металлической меди (размер наночастиц 10–80 нм) получен термолизом ПАН и CuCl_2 в присутствии азотной кислоты [302]. Таким путем могут быть получены и биметаллические наноккомпозиты. В частности, последовательным наслаиванием на ПАН соответствующих прекурсоров (1:1) и термолизом при 870 К получают наноккомпозит (Au–Co)/C [303]. Интересно протекает взаимодействие солей металлов с сопряженными полимерами: $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ координируется преимущественно с сопряженной системой и слабо взаимодействует с концевой нитрильной группой участков сопряжения, а CoCl_2 сильнее взаимодействует с сопряженной системой, выполняя роль допанта [304].



ПАН/ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$



ПАН/ CoCl_2

Уже на сравнительно ранних этапах изучения термолиза обращалось внимание на особенности поведения макромолекулярных комплексов, получаемых методами полимераналогичных превращений (см., например, [305]). Комплексы включают химически связанные соединения металлов в боковой цепи. Например, термообработка на воздухе при 1373 К сополимера гексадие-

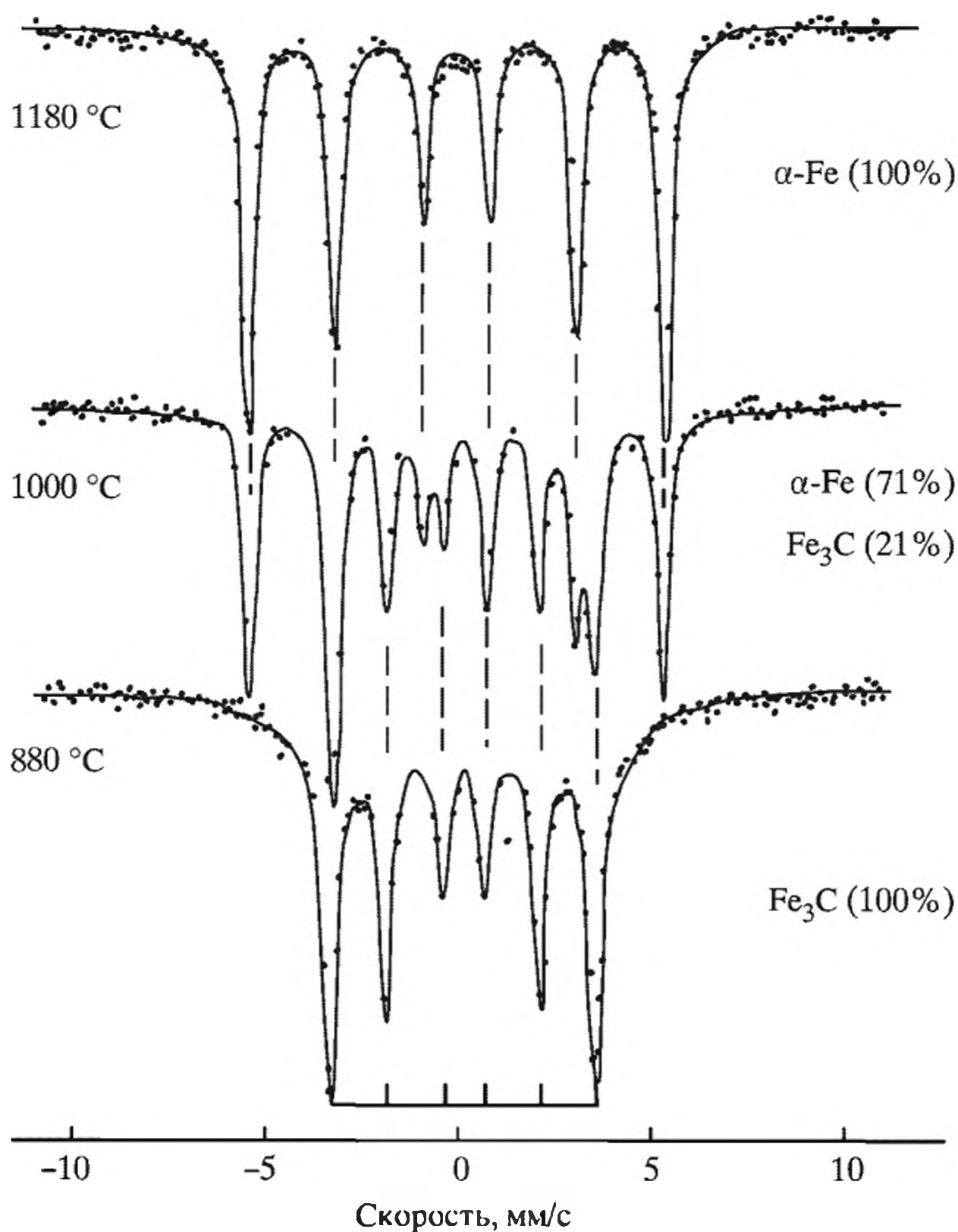
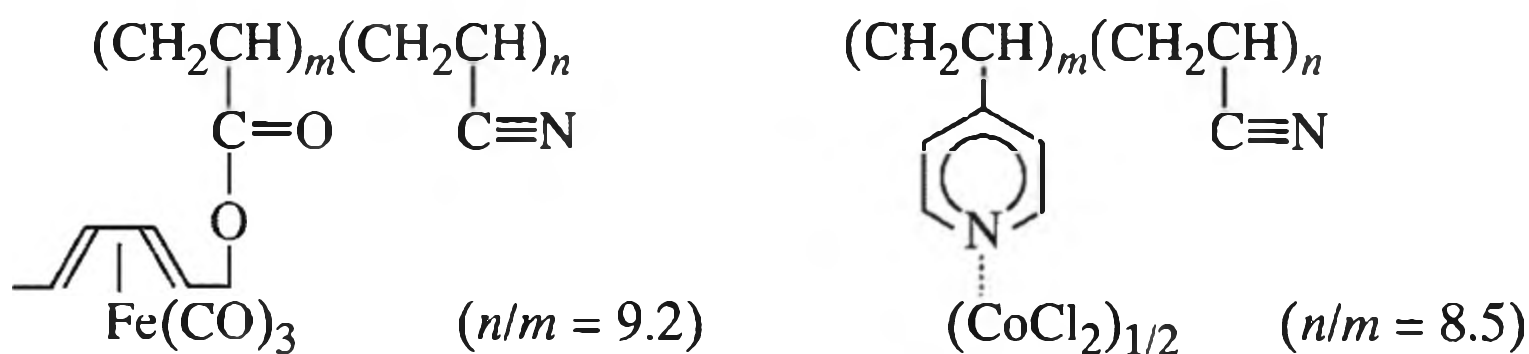
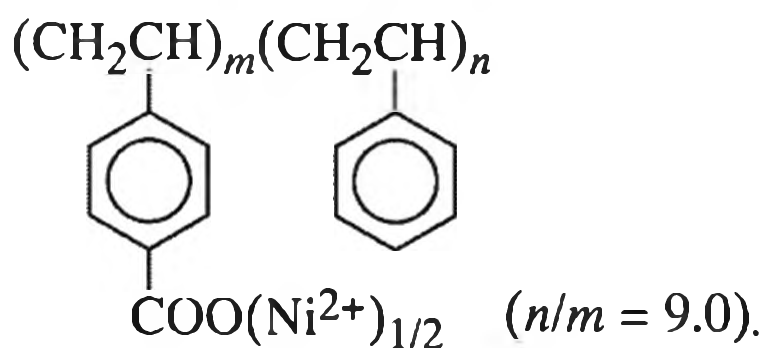


Рис. 5.17. Мёссбауэровский спектр продуктов термоллиза сополимера гексадиенил-[три(карбонил)железо]акрилонитрила (соотношение мономерных звеньев в полимере 9.2:1), полученных при различной температуре

нил-[три(карбонил)железо]акрилонитрила (соотношение мономерных звеньев в полимере 9.2:1) обеспечивает образование однородных ультратонких кристаллических порошков (80–120 нм), состав которых (карбид железа или α -Fe) зависит от температуры термообработки (рис. 5.17).

В то же время термоллиз сополимеров акрилонитрила с 4-винилпиридином (8.5:1) и CoCl_2 или никель-бис(стирилкарбоксилата) приводит к образованию ультратонких β -кубических никелевых (52 нм, 1000 °C, 24 ч) и кобальтовых (18 нм, смесь 3:2 β - и α -) наночастиц:





Перспективны подходы к внедрению металлосодержащих прекурсоров в стеклоуглеродные матрицы. Так, иммобилизацией (при 338 К) мооядерных толуолрастворимых комплексов (этилен)бис(трифенилфосфин)-платина(0) состава 1:4 или 1:2 (за счет тройной связи поли(фенилендиацетиленового) олигомера) и их последующим пиролизом (до 873 К) удается получить допированный платиной стеклоуглерод в виде тонких пленок платины со средним размером 1.6 нм и узким распределением по размерам [306] (схема 5.7).

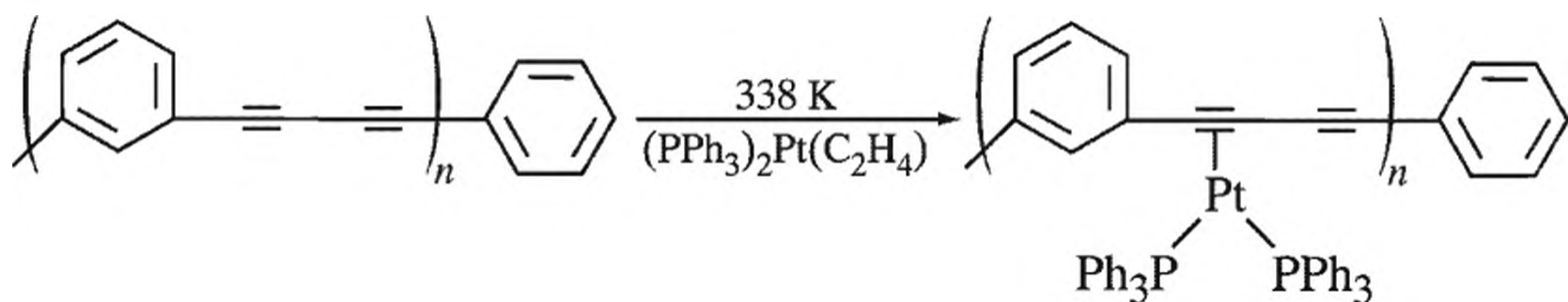


Схема 5.7. Схема получения Pt-стеклоуглеродного нанокompозита

Существенно, что термолиз комплексов, не связанных с олигомером, приводит к значительному укрупнению частиц Pt (до 600 нм). Высокотемпературным пиролизом (1623 К) диацетиленовых олигомеров, содержащих кластеры переходных металлов, получают [307] керамику состава $\text{M}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$). Такие приемы используются сравнительно часто: при совместном пиролизе ферроцена и тиюфена (1273–1423 К) получают нанотрубки с наночастицами Fe, локализованными только внутри них [308]. Металлические кластеры, формирующиеся при термолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, катализируют образование углеродных наночастиц [309], образование металл-углеродных композитов наблюдается также в условиях лазерного пиролиза смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_2H_4 , совместной карбонизации (1173 К) ферроцена и малеинового ангидрида или тетрахлорэтилена [310, 311], контролируемого термолиза кобальторганических соединений [312] и др. Пиролизом полифенилкарбинола в смеси с HAuCl_4 при 873 К в восстановительной атмосфере ($\text{Ar} + \text{H}_2$ (10%)) получают металл-углеродные нанокompозитные пленки на кремниевых подложках [313]. В таком процессе формирование наночастиц и их смешение с полимером представляют собой основную стадию.

Уже 1% карбонила металла катализирует процесс глубокой деструкции мезогенных пеков (специфических матриц с поликонденсированными ароматическими структурами, способными выполнять функции π -лигандов, стабилизирующих кластеры металлов) [314, 315]. Повышение содержания железа до 5% (термолиз при 520 К) приводит к появлению композитов со значительной долей структур, сходных со слоистыми соединениями графита [316]. Увеличение степени аморфизации ПЭНП по мере возрастания содержания в нем наночастиц наглядно иллюстрирует табл. 5.9.

Таблица 5.9. Рентгенографические характеристики Fe-композитных материалов [316]

Компонент	ОКР, нм	σ , %	Компонент	ОКР, нм	σ , %
Поликарбонат	8.0	65	ПЭНП	21.5	30
+ 0.5% Fe	9.0	60	+ 1% Fe	21.5	30
+ 1% Fe	9.0	60	+ 5% Fe	26.5	20
+ 5% Fe	10.0	50	+ 10% Fe	25.0	15
+ 10% Fe	10.0	40			
σ – содержание кристаллической фазы.					

Простой метод получения ферромагнитных нановолокон со структурой ядро–оболочка основан на взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с элементной серой или теллуром при температуре 970 К в закрытом реакторе и самогенерируемой атмосфере (RAPET) [317]; наночастицы FeS/C и FeSe/C (80–100 нм в диаметре и длиной в несколько микрон) покрыты углеродной оболочкой. Полагают, что в этих условиях проявляется каталитический эффект железа, приводящий к формированию и ориентации углеродных многостенных нанотрубок, стабилизирующих наночастицы халькогенидов. Методы, основанные на контролируемой карбонизации полимеров с последующей иммобилизацией наночастиц металлов (например, для изготовления высокотемпературных фильтров и газоразделительных мембран [300]), в настоящее время интенсивно развиваются.

Следует обратить внимание и на сравнительно простой метод получения стабильных на воздухе нано- и микрочастиц металлов Zn/C, Cd/C, Al/C, получаемых разложением при 773–1073 К в самогенерируемой атмосфере соответствующих металлоорганических соединений $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [318]. Морфология таких материалов – ядро–оболочка. Вероятно, этот подход будет перспективен и для получения подобных структур из других соединений металлов (например, из тетраалкилолова). Термолизом алкоксидов молибдена получают MoO_2/C [319]). При определенных условиях (высокая температура, восстановительная атмосфера $\text{H}_2/\text{C}_x\text{H}_y$) из таких прекурсоров могут в одну стадию формироваться карбиды металлов типа SiC (1073 К) в виде наностержней, нанотрубки WC (из $\text{W}(\text{CO})_6$ при 1173 К), микро- и наносферы Mo_2C (из $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при 1073 К) и даже композиты SiC/C [320], а термолизом порошкообразной целлюлозы (ПЦ) в присутствии гидролизующего тетраэтилсилана получен нанокомпозит ПЦ– SiO_2 [321].

Анализирувавшийся выше на примере металл-политетрафторэтиленовых систем (М/ПТФЭ) термолиз “твёрдо/жидкофазных” смесей обладает целым рядом преимуществ: является одностадийным самоподдерживающим процессом, не требующим дополнительного расхода тепла, протекает с высокой скоростью и селективностью, прост в аппаратном оформлении. Структура формирующихся частиц, включая образование нановолокон, регулируется тепловым режимом [57]. Растворный аэрозольный термолиз – удобный метод приготовления керамических электролитов для оксидных топливных элементов (на примере иттрий (8–10 мол. %)- или гадолиний (10–20 мол. %)-стабилизированного цирконила) [322]. Приведенные в разделе 5.4.3 результаты являются лишь краткой иллюстрацией возможностей термолиза в конструировании металл/углеродных нанокомпозитов.

5.5. Фронтальные режимы термоллиза металлосодержащих прекурсоров как путь получения нанокомпозитов

Одним из перспективных подходов в области саморегулируемого синтеза металлополимерных нанокомпозитов является фронтальная полимеризация (ФП) металломономеров [323–327]. ФП – процесс послойного, самоподдерживающегося химического превращения, когда локализованная зона интенсивной реакции перемещается по фронту полимеризуемого мономера (включая металломономер), а тепло реакции не рассеивается в пространстве, а направлено на подогрев последующих слоев. По сравнению с обычной объемной полимеризацией ФП имеет ряд важных преимуществ, связанных с более низкими энергетическими затратами, высокими скоростями и малыми временами реакции, более глубокими степенями конверсии, повышенной чистотой получаемого продукта и возможностью проведения полимеризации мономера в конденсированной фазе.

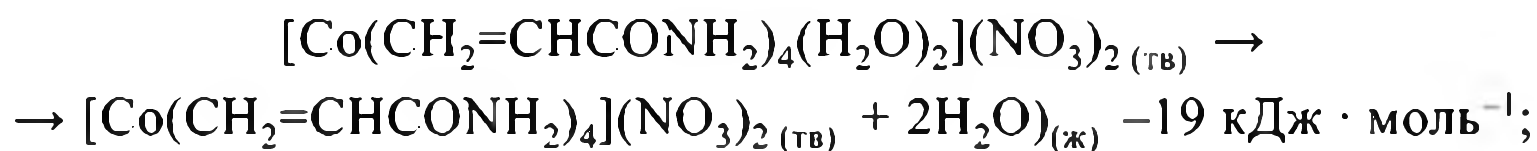
Режим ФП организуется следующим образом: после внесения на короткий (~10 с) период теплового возмущения (“зажигание”), экспериментально осуществляемого нагреванием малой части реагирующего объема с помощью электронагревательного устройства либо стационарного внешнего теплоносителя, выведенного на заданную температуру. Дальнейшая полимеризация протекает за счет собственных ресурсов системы в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной смеси. При этом визуально наблюдается появление зоны расплава (фазовый переход I рода) и изменение окраски (по перемещению границы которой и контролируется скорость реакции). Динамическая картина распространения такой полимеризационной волны и ее температурный профиль $T(t)$ во фронте полимеризации акриламидного комплекса нитрата кобальта приведены на рис. 5.18.

Явления ФП в твердых мономерах представлены в литературе весьма ограничено [328, 329]. Первым и пока единственным случаем чисто термического инициирования ФП в конденсированной фазе является распад акриламидных (ААм) комплексов нитратов переходных металлов

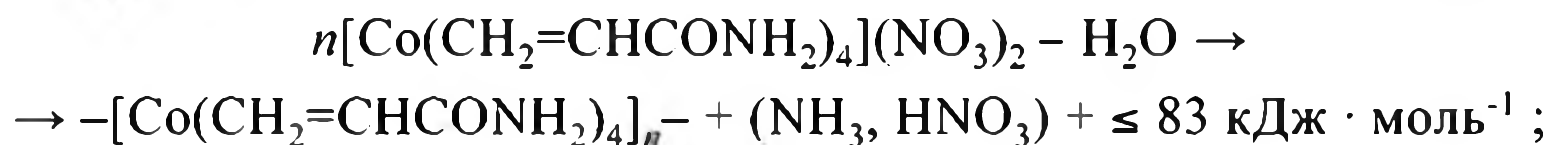


где $M = Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II)$; $n = 2, 3$; $x = 0, 2$. Скорость изотермического газовыделения W (статический неизомермический реактор, режим СГА) в зависимости от степени превращения η удовлетворительно аппроксимируется (до $\eta \leq 0.9$) уравнением автокатализа первого порядка $W = d\eta/dt = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0)$, где $k = 4.2 \cdot 10^7 \exp[-24\,000/(RT)] \text{ с}^{-1}$; $\xi_0 = 1.9 \cdot 10^{-2}$. Процесс превращения многостадийен и включает три макростадии:

1) дегидратация мономера (333–358 К):



2) полимеризация дегидратированного комплекса (373–413 К), сопровождающаяся взаимодействием инициирующих количеств паров H_2O с NO_3 -анионом и NH_2 -группой ААм-лиганда и образованием паров NH_3 и HNO_3 :



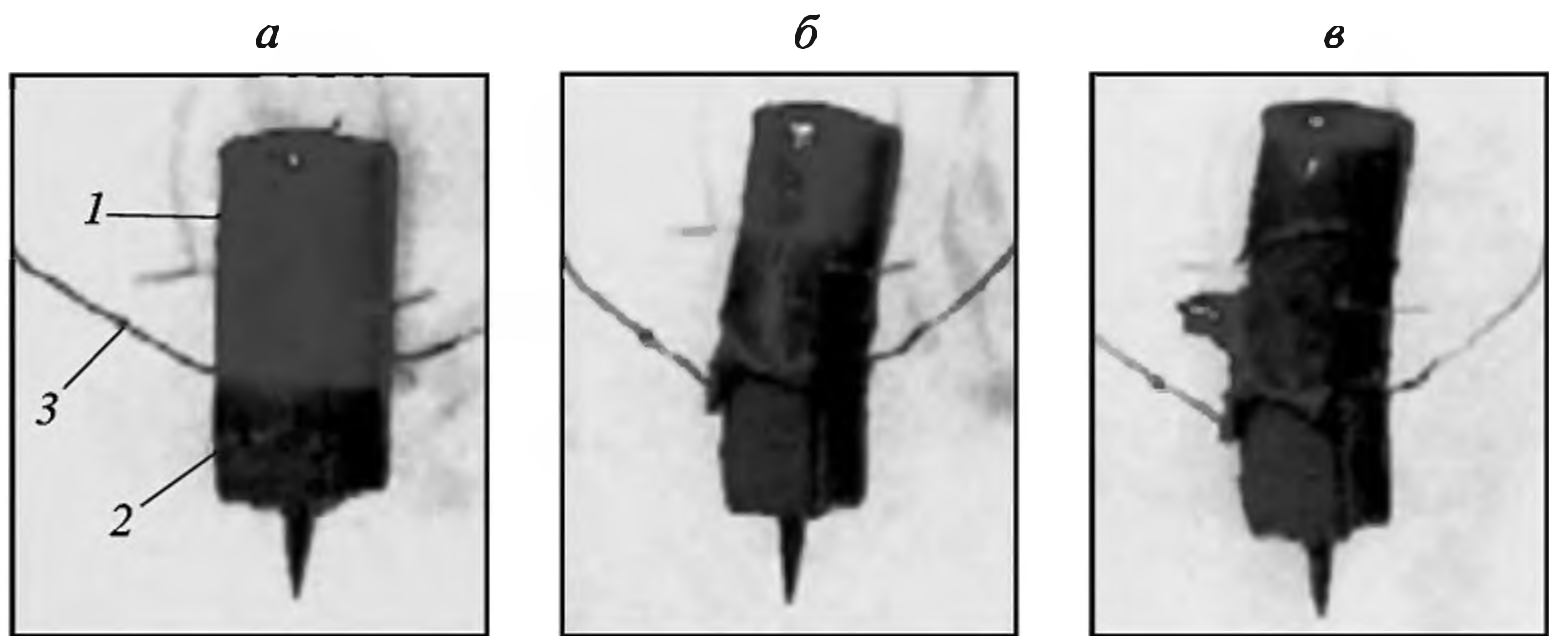


Рис. 5.18. Фотомонтаж динамики распространения фронта полимеризации во времени: 20 с (а), 45 с (б), 55 с (в)

1 – мономер; 2 – полимер; 3 – термопары

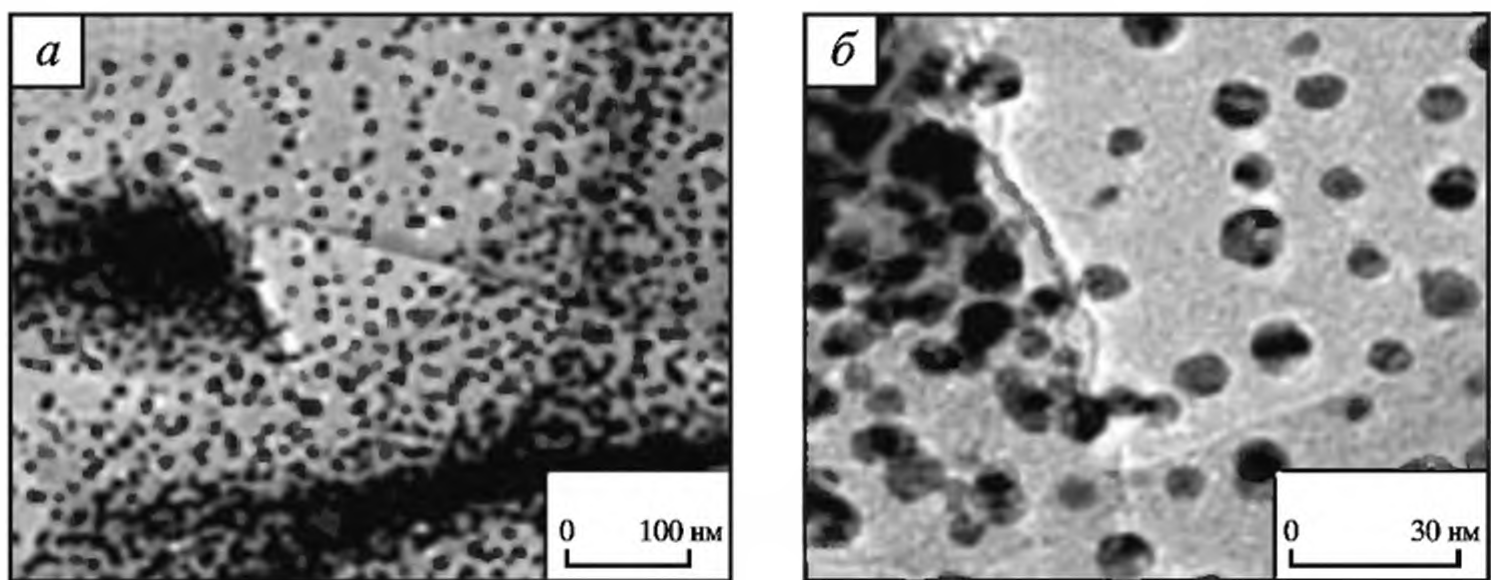


Рис. 5.19. Микрофотографии сферических кобальтовых наночастиц в полимерной матрице, полученных ФП

3) термоокислительная деструкция образовавшегося полимера (≥ 453 К)) за счет его взаимодействия с реакционноспособными продуктами распада.

Последние две стадии экзотермичны и могут быть одной из основных причин инициирования полимеризации и возникновения режима ФП за счет формирующихся оксидов азота.

Дифрактограмма продукта, образовавшегося при термолизе кобальтового комплекса уже при 673 К, имеет пики, соответствующие характеристическим линиям ГЦК β -кобальта, а микроструктура кобальтсодержащего продукта (рис. 5.19) представляет собой совокупность сферических наночастиц со средним размером 5–9 нм, гомогенно распределенных в полимерной матрице [330, 331].

Полимер-опосредованный синтез металлополимерных нанокомпозитов позволяет эффективно контролировать не только размер получаемых наночастиц, но также управлять их составом и строением. Так, твердофазными продуктами термических превращений акриламидных комплексов, в отличие от карбоксилатов металлов, являются металлические наночастицы, и лишь при высоких (873–1073 К) температурах термолиза образуются наночастицы

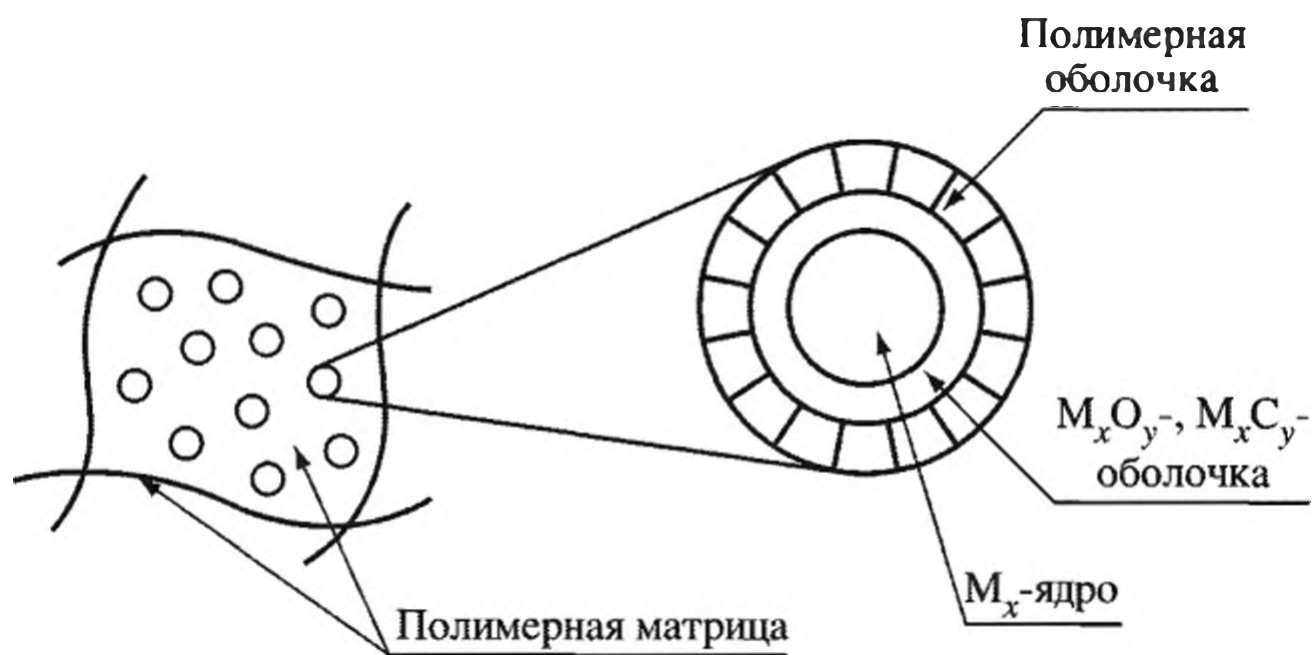


Рис. 5.20. Схематическая структура нанокомпозитов, получаемых ФП

карбидов металлов. Это связано с характером химических превращений, протекающих в ходе термолиза исходных мономеров и формирующихся интермедиатов [332, 333]. Наночастицы в таких системах имеют характерную структуру ядро–оболочка, которая включает в себя металлосодержащее ядро и поверхностный слой – полимерную оболочку (рис. 5.20).

Корреляция температурных зависимостей ширин линий и резонансных полей ферромагнитных спектров полимерной оболочки и кобальтовых наночастиц в нанокомпозите указывает [330, 332] на наличие взаимодействий между ними (рис. 5.21). Варьирование условий термических превращений мономерных прекурсоров такого типа позволяет регулировать магнитные свойства нанокомпозитов от ферромагнитного до суперпарамагнитного поведения. Так, петли гистерезиса, измеренные в интервале температур 90–300 К, указывают [333] на ферромагнитное поведение продуктов термолиза (рис. 5.22). При этом характер кривых, особенно в случае продукта, полученного термолизом при 673 К, свидетельствует о вероятном присутствии разупорядоченного межфазного слоя со скошенной спиновой структурой на

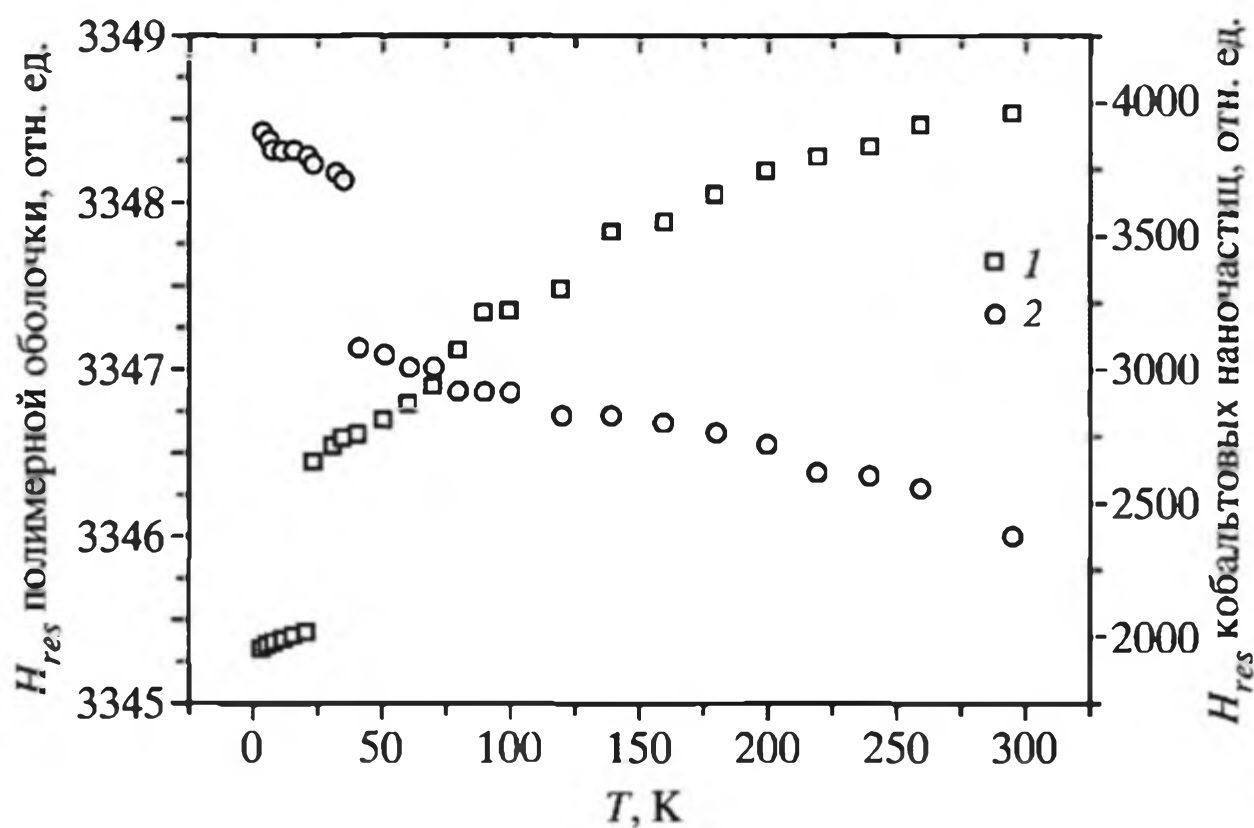


Рис. 5.21. Температурная зависимость резонансного поля H_{res} кобальтовых наночастиц (1) и полимерной оболочки (2)

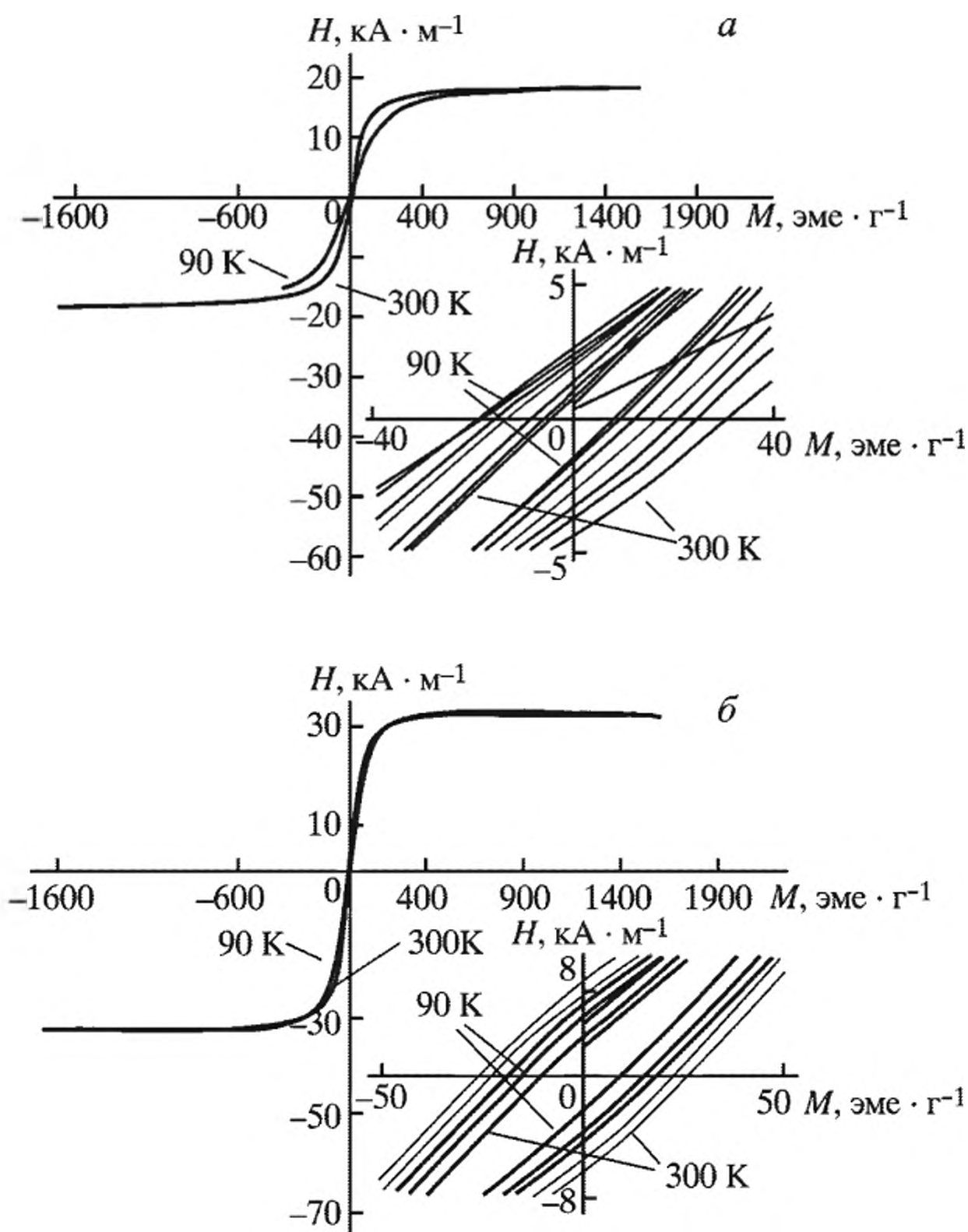


Рис. 5.22. Зависимость намагниченности наночастиц от магнитного поля, измеренная в интервале температур 90–300 К для продуктов термоллиза СоАAm, полученных при температурах 673 К (а) и 773 К (б)

поверхности магнитных частиц. В то же время наноконпозиты на основе комплекса Ni(II), полученные в аналогичных условиях, демонстрируют [334] суперпарамагнитные свойства с температурой блокировки $T_b \approx 40$ К (рис. 5.23). Повышение температуры термоллиза приводит к увеличению размера частиц Ni-содержащих наноконпозитов от 6–7 (673 К) до 8–14 (773 К) и 12–17 нм (873 К). Резкое возрастание H_c для последнего продукта свидетельствует о том, что материал из суперпарамагнитного при этой температуре становится ферромагнитным.

Отметим, что рассматриваемый подход к созданию наноконпозитных материалов непосредственно в ходе ФП металлосодержащих мономеров является эффективным способом получения полимер-иммобилизованных катализаторов, в том числе и гибридного типа [335, 336].

Одновременно с появлением экспериментальных работ по ФП совершенствовались теоретические представления по моделированию этого явления. В настоящее время рассмотрены различные модельные механизмы ФП. Развитие фронта полимеризации в достаточно пористом мономере

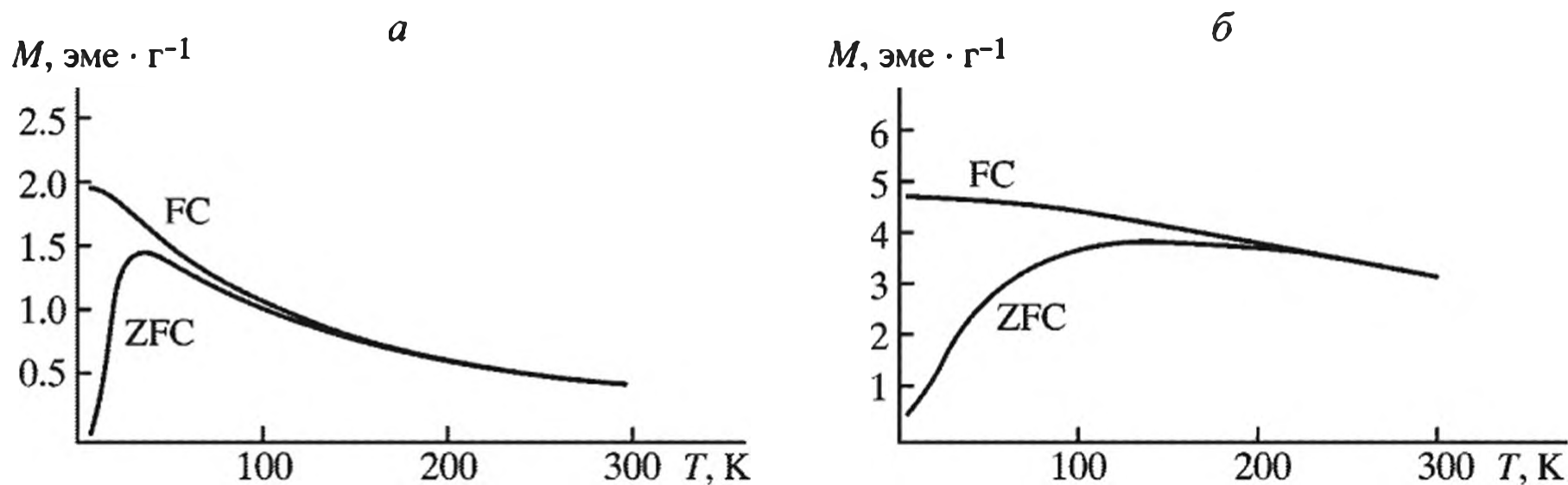


Рис. 5.23. Зависимость намагниченности наночастиц от температуры в режимах измерений при охлаждении (FC) и в отсутствие охлаждения (ZFC) в поле 8 кА/м (0.008Т) для продуктов термолитза акриламидного комплекса нитрата Ni(II), полученных при температурах 673 К (а) и 773 К (б)

идеологически близко к формированию фронта горения [337]. Неудивительно, что теория теплового механизма перемещения фронта полимеризации (как и фронта горения) стала доминирующей, хотя предложены и альтернативные (диффузионные) механизмы развития фронта [338] и математическая модель ФП [339], в которой основной акцент сделан на анализе процесса теплообмена, осложненного фазовыми переходами в движущемся узком слое системы (одномерная сопряженная задача Стефана для двух полупространств с источником тепловыделения на движущейся границе сопряжения). Получена аналитическая функциональная зависимость температуры во фронте волны от скорости движения границы фазового перехода, согласующаяся с экспериментальными данными.

5.6. Термолитз прекурсоров в полимерных матрицах (ex situ и in situ)

Внедрение металлосодержащих прекурсоров в полимерную матрицу является широкой областью современных исследований [248]. При этом возможны два варианта.

Ex situ процесс заключается в добавлении и смешении неорганического прекурсора микро- или наночастиц в готовый полимер (in a second moment). В in situ методе исходные наночастицы генерируются непосредственно в полимерной матрице, используя, например, макромолекулярные металлокомплексы и их последующее разложение. Полимерная матрица, как правило, оказывает влияние на скорость разложения термолитзуемого соединения, однако при невысоких концентрациях полимера, например при разложении $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в 1%-ном толуольном растворе ПС, не увеличивающем существенно вязкость системы, кинетика разложения при 363 К такая же, как и в чистом растворителе (рис. 5.24).

С практической точки зрения, интересно использование таких систем в комбинации с термолитзом как темплатов [22–24], например для приготовления пористых неорганических мембран в золь-гель методе [10]. После выжигания органической части в мембранах SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и др.

образуются каналы с диаметром 1.5–10 нм, необходимые в нанокатализе, солнечных батареях или как наноразмерные реакторы [340]. Использование природных и синтетических полимеров в пиролизе в качестве темплатных агентов (в частности геля агарозы (1.5–2.0 мас. %) [341]), частично сшитого геля полиакриламида, приготовленного по методу [342], или желатина с диаметром ячеек сетки от 10–100 нм [343]) крайне важно. После формирования неорганической Ti-сетки полимер удаляется при 773–873 К; на этой же стадии мембрана спекается до монолитной пористой структуры. Образуются частицы рутила со средним размером 23.6 нм, тогда как при высокотемпературном (1223 К) отжиге частицы укрупняются (50.4 нм). Общая схема такого подхода представлена на схеме 5.8.

Еще одним примером может служить формирование нанокристаллов гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – основного костного и зубного строительного материала (см. главу 6). При смешении водных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в присутствии коллоидного альбумина бычьей сыворотки

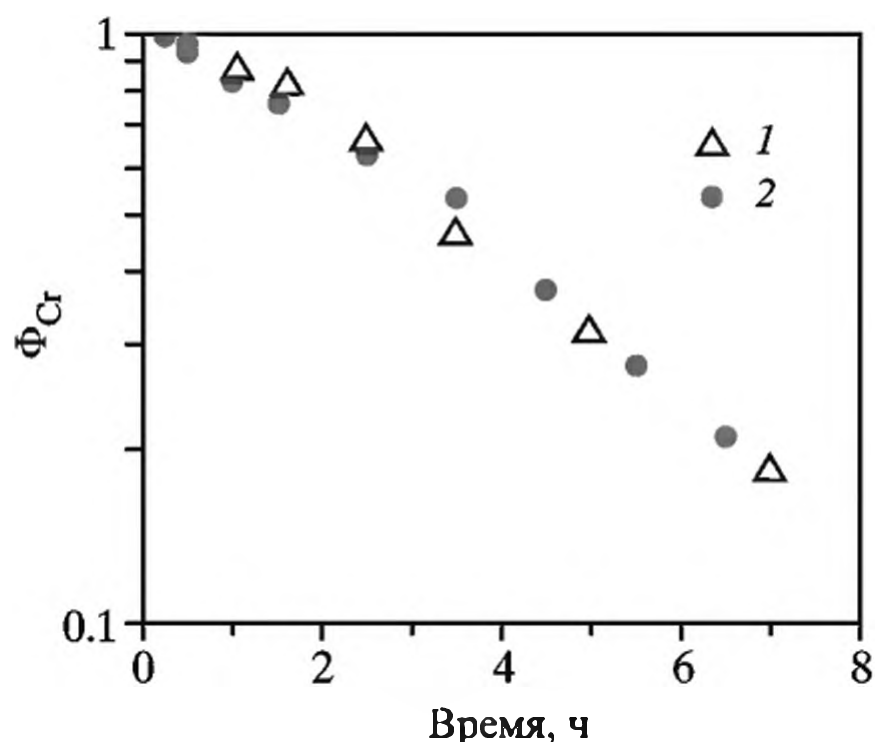


Рис. 5.24. Кинетика разложения карбонила хрома ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) в растворе без полимерного стабилизатора (1) и в присутствии ПС (1 мас. %) (2)

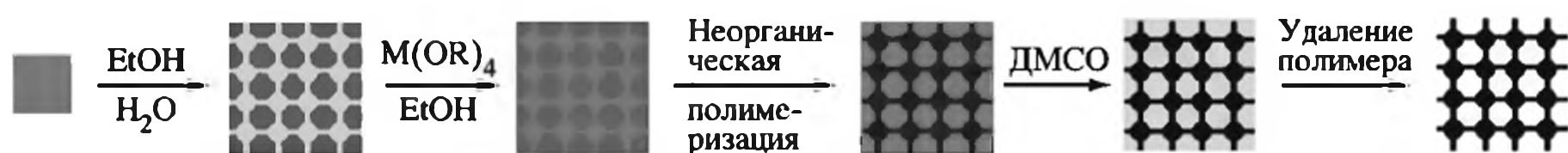


Схема 5.8. Схема темплатного синтеза пористого нанокompозита

с молекулярной массой 66 000 [344], подвергнутого УЗ облучению, формируются аморфные наночастицы с волокнистой сетчатой структурой и широким распределением по размерам. Вероятно, при УЗ облучении глобулярная структура белка превращается в линейную, при этом образующиеся радикалы HO_2^\bullet сшивают цепь за счет окисления SH-групп, а отрицательно заряженные COO^- -группы стабилизируют частицы кальцийфосфата. Кальцинация такого прекурсора приводит к выгоранию протеина и образованию наночастиц, размер которых зависит от концентрации белка: при 5 г/л формируются почти сферические частицы 25–100 нм наряду с короткими стержнеобразными $(40\text{--}70\text{ нм}) \times (75\text{--}150\text{ нм})$ кристаллами (рис. 5.25).

Полимеры находят применение и как реагенты (источники восстанавливающих или окисляющих компонентов) в ходе пиролиза. Так, формирование карбидов за счет углерода полимерной матрицы отмечалось неоднократно. Кроме того, H_2 , CO и другие газообразные продукты термоллиза полимеров служат восстанавливающими агентами для различных ионов металлов.

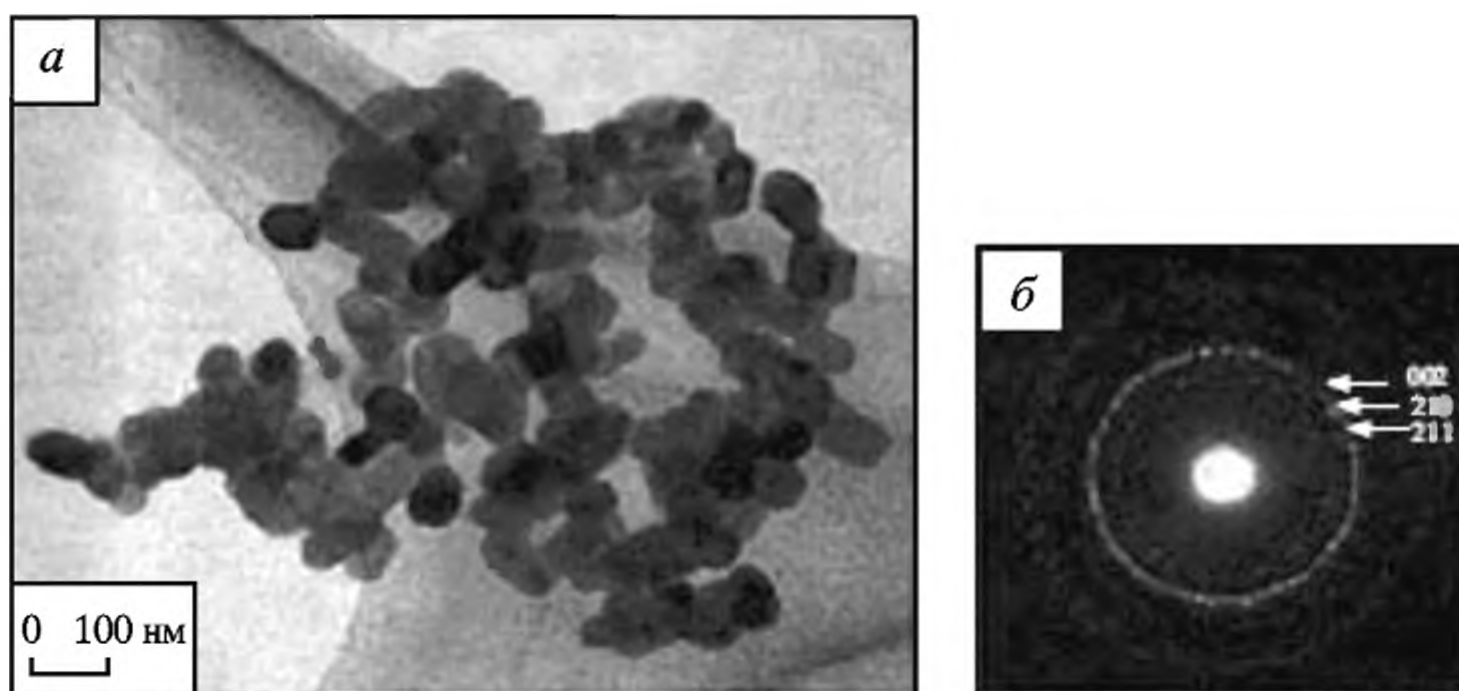
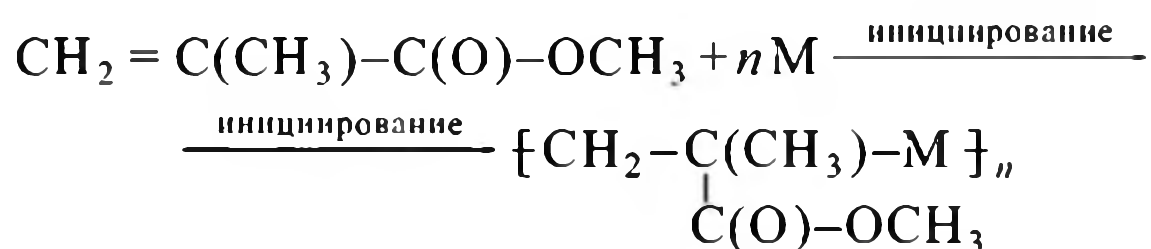


Рис. 5.25. Вид в электронном микроскопе (а) и электронная дифракция (б) нанокристаллов гидроксиапатита с альбумином бычьей сыворотки

5.6.1. Влияние металлокомпонентов на деструкцию полимерной матрицы

Термическая деструкция полимеров связана с развитием цепного процесса из-за образования радикалов R^\bullet вследствие разрыва химических связей в макромолекуле [48, 49, 345, 346]. Продукты термодеструкции – низкомолекулярные летучие соединения сложного состава, в том числе и мономеры, и нелетучий остаток, превращающийся при высоких температурах в карбонизованную (коксообразную) структуру. При термоокислительной деструкции первичными продуктами окисления являются гидропероксиды, при распаде которых образуются радикалы RO_2^\bullet , инициирующие автокаталитическое разрушение полимера. Один из путей стабилизации полимерной матрицы, деструктирующей по радикальному механизму, связан с обрывом кинетических цепей за счет взаимодействия ингибитора с радикалами R^\bullet или RO_2^\bullet и превосде их в малоактивные (инертные) продукты. Стабилизации полимеров можно достигнуть и нецепным путем, за счет введения в них соединений-акцепторов. Они позволяют либо удалять из полимера, либо деактивировать вещества, которые инициируют зарождение цепей (кислород, активные примеси и т.п.).

Один из эффективных способов воздействия на термо- и термоокислительную деструкцию – введение в полимерную матрицу высокодисперсных металлосодержащих прекурсоров, которые могут как ингибировать, так и катализировать процесс разложения полимера. Так, введение (до 2%) на стадии полимеризации MMA предварительно диспергированных частиц металлов Au, Cu, Pd, Ga, In, Sn, Sb, Bi [347] предположительно по схеме



существенно влияет на кинетические параметры деструкции. Пиролиз металлополимеров протекает по реакции нулевого порядка. Наиболее стабильной (по энергии активации и температуре начала распада) оказалась система

Таблица 5.10. Кинетические параметры разложения металл–ПММА
(молекулярная масса = $(2.7-5.0) \cdot 10^5$) [347]

<i>M</i>	<i>A</i> , с ⁻¹	<i>E_a</i> , кДж/моль	<i>T_p</i> , К	<i>M</i>	<i>A</i> , с ⁻¹	<i>E_a</i> , кДж/моль	<i>T_p</i> , К
Au	$2.6 \cdot 10^4$	99.3	573	Sb	25.0	63.9	548
Bi	$2.3 \cdot 10^2$	78.9	598	Pd	15.0	61.5	523
In	$1.4 \cdot 10^2$	74.2	548	Sn	14.0	61.0	523
Cu	$2.4 \cdot 10^2$	70.6	513	Ga	4.3	51.5	473
Примечание. <i>A</i> – предэкспоненциальный множитель; <i>E_a</i> – энергия активации; <i>T_p</i> – температура начала распада.							

Au–ПММА, которой, как и металлическому золоту, свойственна значительная устойчивость к окислению. В то же время для Ga (легко окисляющегося металла) наблюдаются наиболее низкие значения параметров термостабильности (табл. 5.10).

Введение в ПЭНП даже небольшого (0.05–1.0%) количества Fe приводит к заметному повышению термостабильности композита по сравнению с чистым полимером; термостабильность нанокompозита α-Fe₂O₃–ПС, полученного из коллоидного водного раствора FeOОН в ходе многочасового перемешивания и последующего испарения, повышается примерно на 97° по сравнению с чистым ПС [348–350].

5.6.2. Системы соль металла – полимерная матрица

Термолиз металлополимеров, или композитов с внедренными в матрицу галогенидами металлов MX_{*n*} (M = Cr, Mn, Zn; X = Cl, Br), [351] сопровождается более сложной картиной превращений. Наряду с задачами получения высокодисперсных металлосодержащих продуктов эти исследования представляют интерес и для защиты полимерных материалов от воздействия пламени и поиска экологически чистых антипиренов (замены часто используемых токсических добавок [352–354]).

Распад полимерной матрицы в композициях MX_{*n*}–ПММА (MX_{*n*} = CrCl₃, MnCl₂, ZnBr₂) связан в первую очередь с ее деполимеризацией, которая происходит при температурах ниже температуры деструкции чистого ПММА (~647–690 К): ~430 К (ZnBr₂) [355], ~490 К (MnCl₂) [355], ~520 К (CrCl₃) [356]. Замена ZnBr₂ на ZnCl₂ повышает температуру деструкции до близкой к индивидуальному ПММА [356].

Хлорид хрома(III) в композиции с ПММА при 520–970 К приводит к ~ 62%-ной потере массы композита [357], обусловленной уносом летучего мономера, оксидов углерода, HCl, следов метана и неидентифицированных летучих органических продуктов. В конденсированной фазе наряду с ненасыщенными олигомерами присутствуют твердые ангидрид и оксиды хрома. Предполагается [355, 357–359], что деструкция композиции CrCl₃–ПММА протекает по радикальному механизму, основные этапы которого (схема 5.9) связаны с предварительной координацией CrCl₃ с карбонильной группой ПММА и последующим отрывом атома хлора; взаимодействием атома хлора

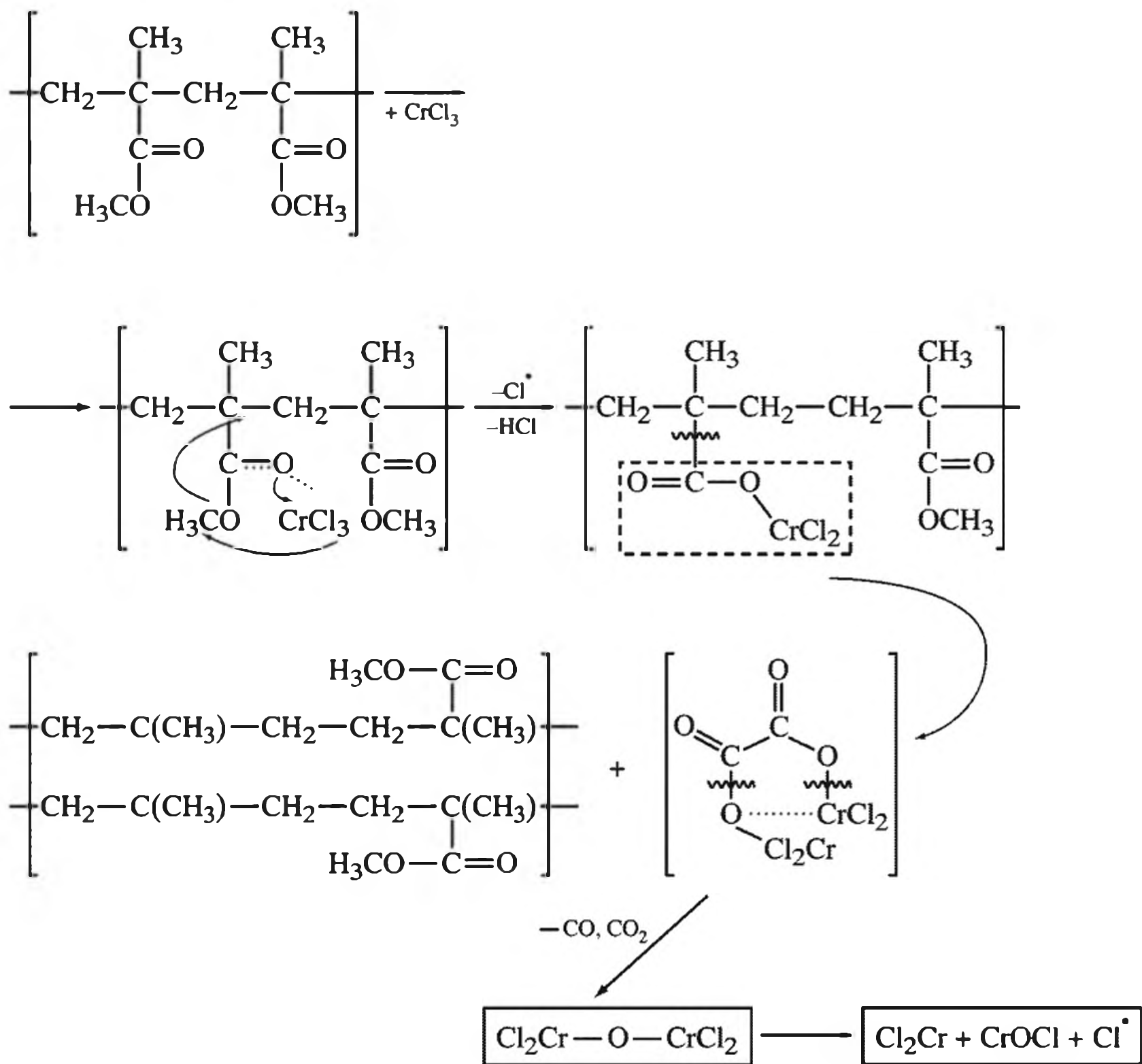


Схема 5.9. Механизм термодеструкции системы ПММА–CrCl₃

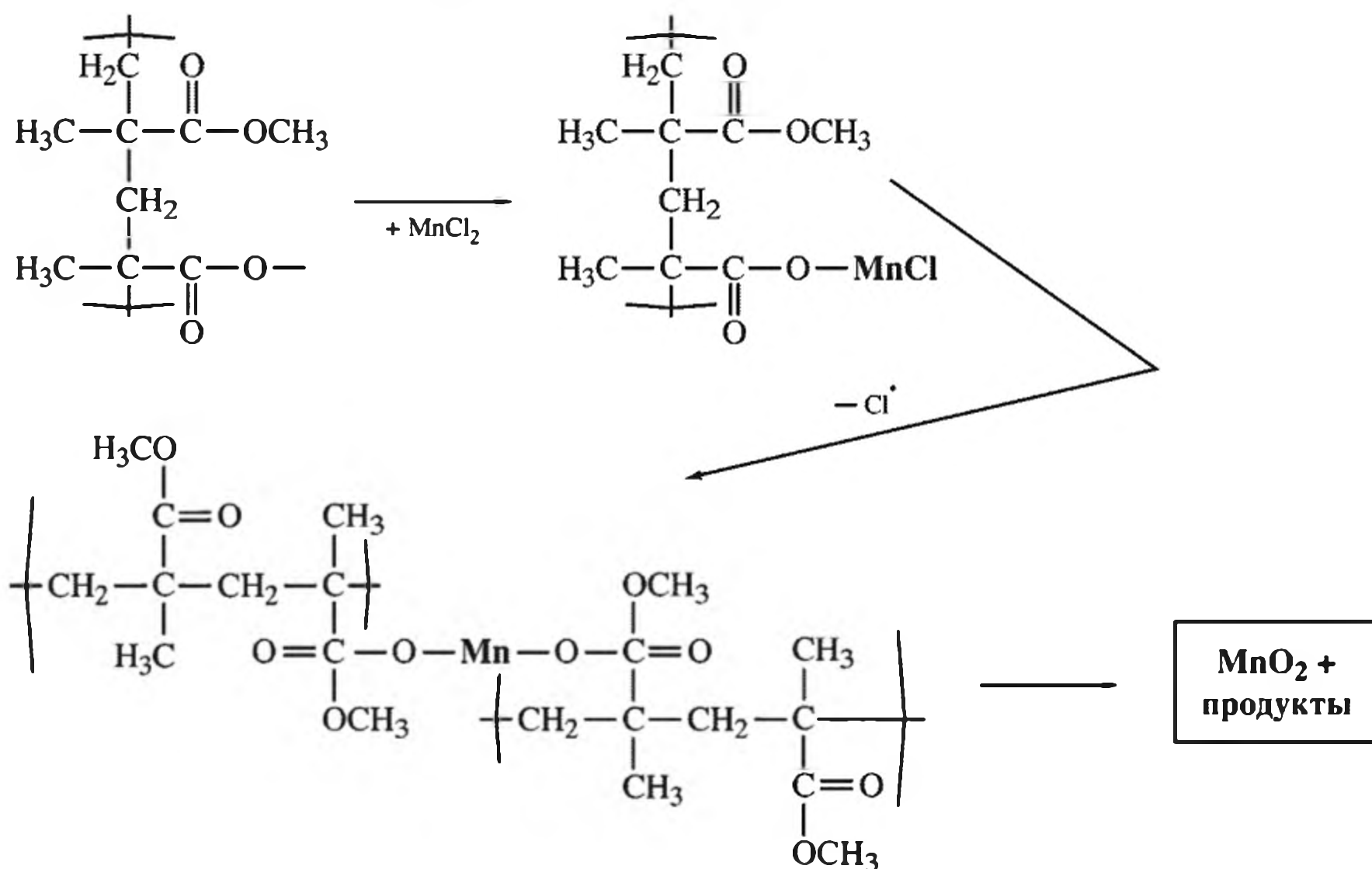


Схема 5.10. Механизм термодеструкции системы ПММА–MnCl₂

с атомом водорода ПММА; миграцией эфирной метильной группы к главной цепи ПММА с образованием хромкарбоксилатной соли и ее распадом до ангидридов; стабилизацией полимера хромкарбоксилатом или за счет сшивания полимерных радикалов, образованных на предыдущих стадиях.

Качественно близка к рассмотренной схеме и термодеструкция композиции ПММА– MnCl_2 [359] при 370–870 К, инициируемая, как предполагается, метокси- и метильными радикалами, возникающими при разрыве карбонильных связей в ПММА (однако хлорид марганца ускоряет начальную деполимеризацию). Считается, что оксид марганца, являющийся одним из конечных твердофазных продуктов термолиза, появляется в результате взаимодействия карбоксильного радикала с MnCl_2 , образования RMnCl и его последующим превращением в марганцевый радикал, связанный с цепью ПММА (схема 5.10). Такие процессы интенсивно исследуются.

5.6.3. Термолиз комплексных соединений в полимерных матрицах

Композиты на основе каркаса из металлоионов, координированных с полидентатными органическими лигандами, получили интенсивное развитие в последние годы благодаря их потенциальному применению в качестве сенсоров [360, 361], в нелинейной оптике [362], процессах разделения и молекулярного узнавания [363], аккумулировании газов [364, 365], катализе [366], хранении информации и энергии, биомедицине и т.д.

Здесь возможны два принципиально различных варианта – введение металлокомплексов в полимерную матрицу традиционного типа простым смешением либо предварительное формирование макромолекулярного металлокомплекса преимущественно хелатной структуры.

Так, в случае матриц, имеющих в результате взаимодействия MX_n ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Mn(II)}, \text{VO(II)}, \text{UO(II)}, \text{Zr(IV)}, \text{Ti(IV)}$) с амино-, гидроксимино- и гидроксигруппами “активные” к комплексообразованию группы, происходит образование соответствующих аддуктов [359, 367] (схема 5.11). Термическая стабильность металлокомплексов падает в ряду $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{UO} > \text{Zr} > \text{VO}$; наиболее высокой термостабильностью обладают исходные полимеры. Это же характерно и для ряда сополимеров диаминоалканов с шиффовым основанием 5,5'-метилена-бис(3-бромсалицилальдегид) [368, 369].

Отметим весьма интересный путь термолитических превращений макромолекулярных металлохелатов, о которых говорилось во Введении [370–379]. Пик таких исследований пришелся на 1970–1980-е годы. В частности, термолиз макрохелатов меди и полиакриламидоксимовых волокон [380] протекает через три температурно разделенные стадии: 398–603 К – потеря массы 14.3%; 603–715 К – 10.8%; 715–965 К – 10.8%. Основная потеря массы наблюдается на заключительной стадии превращения, на которой она несколько ниже, чем в случае исходного полимера. Сравнительно недавно изучено термическое поведение (473–1073 К) макромолекулярных хелатов Cu(II) и Co(II) с поли-(N-фенилмалеимид-со-акриловая кислота) при варьировании соотношения сомономеров и методов связывания металлов [381]. Увеличение звеньев N-фенилмалеимида в сополимерной цепи повышает температуру стекло-

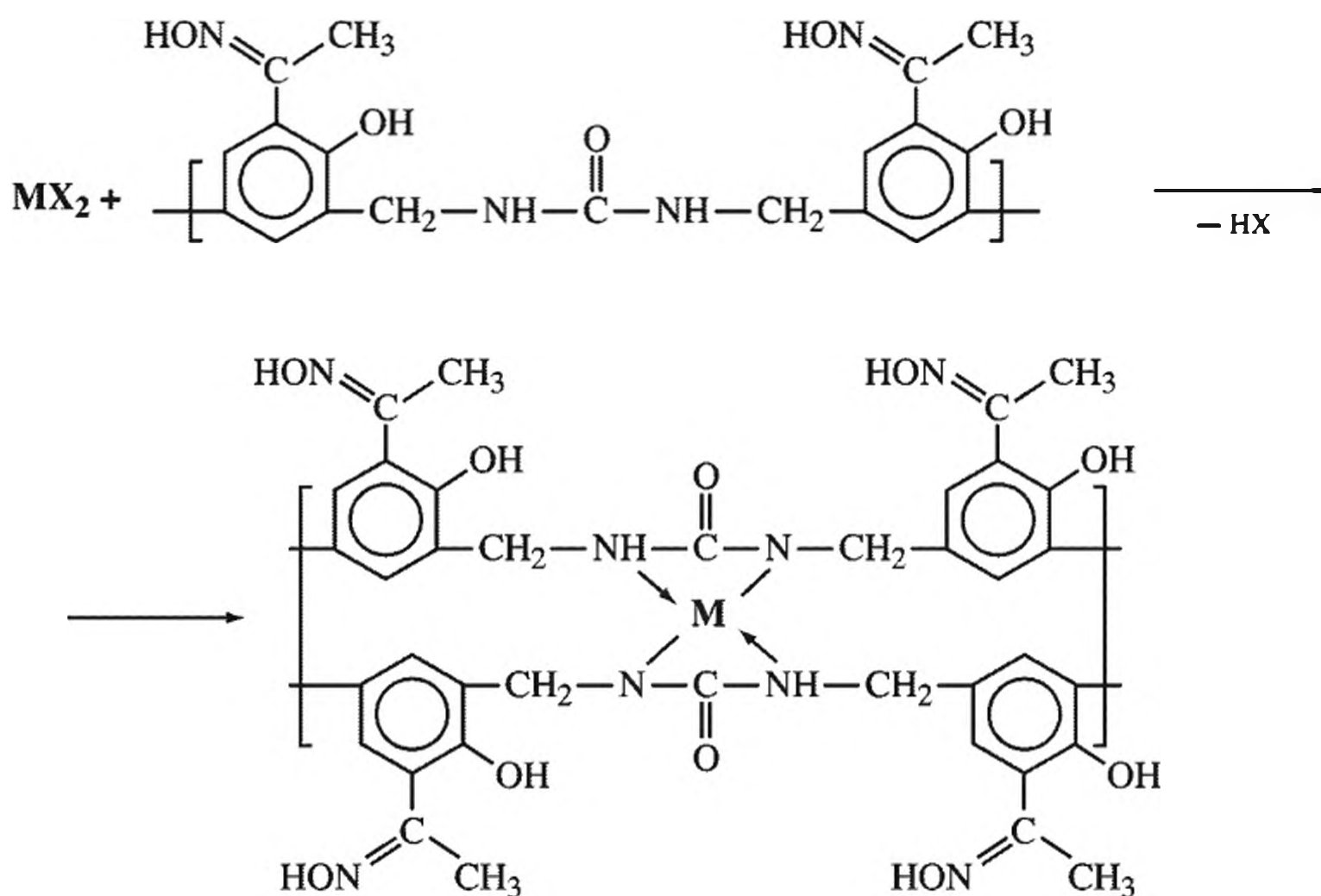


Схема 5.11. Схема формирования полимерных металлохелатов

вания T_g макрокомплекса и его термостабильность, правда, это повышение не столь существенно, как можно было ожидать (в оптимальных вариантах с 623 до 646 К, а для некоторых составов сополимера – даже понижение до 488 К).

Подчеркнем важное обстоятельство, связанное с процессами высокотемпературной пиролитической карбонизации прекурсоров с достаточно крупными органическими лигандами. Так, в инертной атмосфере из комплексов рутения состава $[\text{RuL}_3]\text{X}_2$ (где L – дипиридил (Dipy), фенантролин, $\text{X} = \text{OH}^-$, Cl^-) образуется рутений-углеродный композит с содержанием рутения 20–32 мас. % [382]. Это – результат многоступенчатого процесса деструкции органического лиганда. При температуре 873 К заканчивается интенсивное разложение комплекса с выделением его фрагментов – молекулярных ионов пиридина и дипиридила. Далее происходит деструкция образовавшегося конденсированного материала с выделением легких углеводородных фрагментов. Ru-содержащие композиты, полученные при 873–973 К, имеют достаточно высокую удельную поверхность (424–477 $\text{м}^2/\text{г}$), кластеры рутения практически рентгеноаморфны. Высокодисперсные ($d \sim 1.5\text{--}2.0$ нм) и довольно однородные по размеру частицы рутения в Ru/C-композите имеют форму ассоциатов плоских Ru_6 -гексагонов. Вокруг них в ходе пиролиза развиваются огибающие слои турбостратного, графитоподобного углерода, образующегося при карбонизации органического лиганда. Параллельно ориентированные турбостратные слои углерода с межслоевым расстоянием ~ 0.34 нм плотно прилегают к частицам рутения, предотвращая их от спекания в жестких условиях пиролиза (973 К). Таким образом, строение полученного композита можно представить совокупностью сфер (клубочков), в центре которых находится наночастица рутения (“ядро”), а внешняя оболочка выложена слоями турбостратного углерода (“оболочка”).

Широкое распространение получили системы ацетилацетонаты металлов ($\text{M}(\text{AcAc})_n$) – полимерная матрица. В процессе термолиза $\text{M}(\text{AcAc})_n$ могут выполнять двойственную функцию. С одной стороны, распад $\text{M}(\text{AcAc})_n$ приводит к формированию металлосодержащих нанопродуктов, с другой – продукты распада, в свою очередь, при взаимодействии с матрицей инициируют ее деполимеризацию и деструкцию. В этом отношении показательны подробные термоволюметрические и термогравиметрические исследования термораспада в системах $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ –ПММА и $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ –ПММА в широком интервале соотношений $\text{M}(\text{AcAc})_3$ /ПММА (от 1:10 до 1:400) [351, 383, 384]. Для разложения Co-композиции характерны четыре стадии, соответствующие максимальным температурам 405, 460, 540 и 610–630 К (схема 5.12). Первая стадия связана с постепенным восстановлением $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ и образованием ацетилацетона и $\text{Co}(\text{AcAc})_2$, образующим комплекс с ненасыщенными концевыми группами ПММА. Распад этого комплекса сопровождается выделением мономера, который и является основным продуктом разложения. На второй и третьей стадиях продолжается образование мономера за счет восстановления

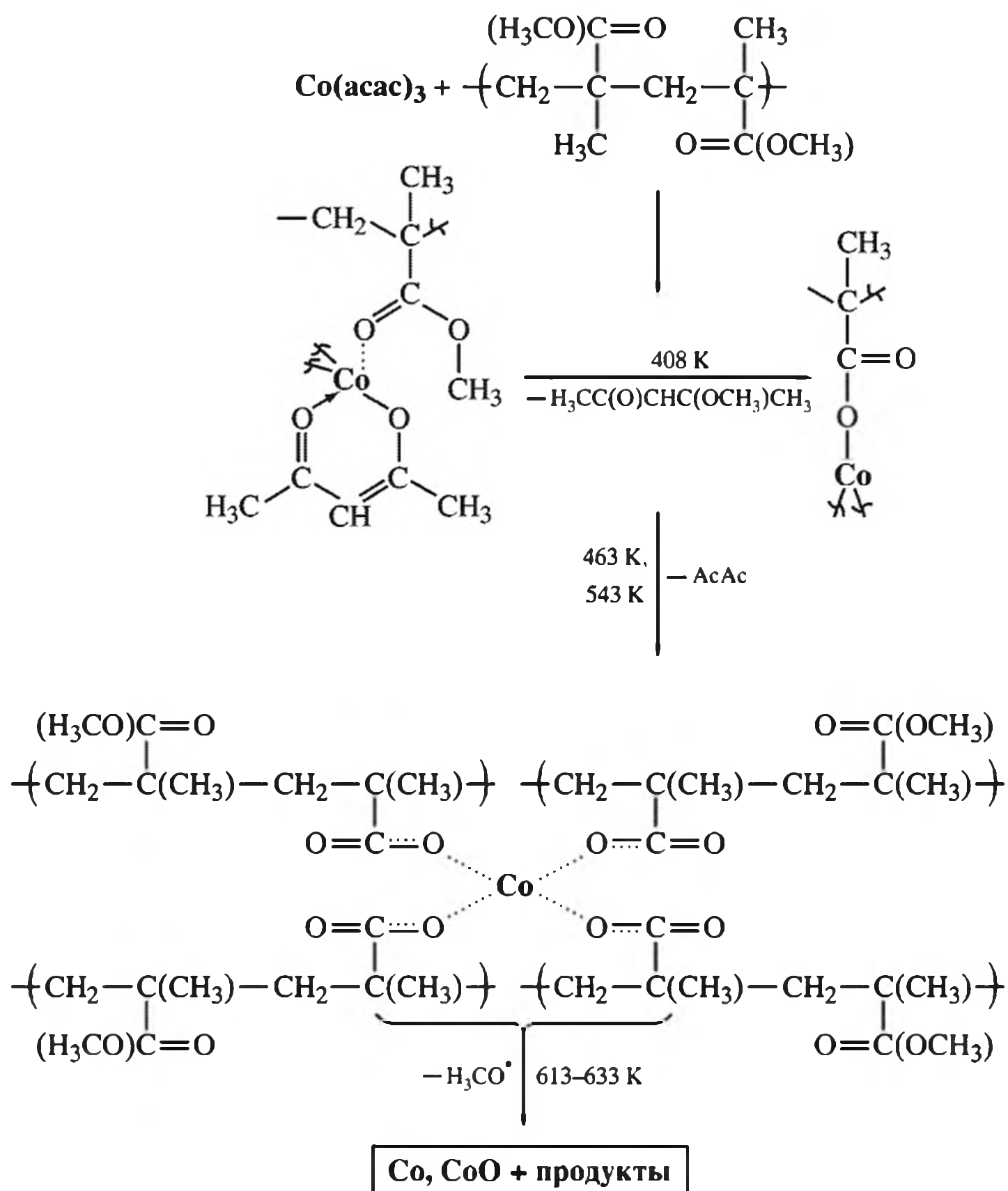


Схема 5.12. Механизм термодеструкции в системе ПММА– $\text{Co}(\text{AcAc})_3$

Co(III) с образованием комплекса и последующей деполимеризацией. Одновременно $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ может координироваться с эфирными группами, ускоряя деструкцию последних и образуя метоксирадикалы $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, которые, в свою очередь, могут атаковать эфирные группы с формированием ангидридных колец. Четвертая стадия – распад, сопровождающийся наиболее сильным газовыделением.

Похожая многостадийная картина наблюдается и при термическом распаде $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ в ПММА: начало разложения – при 395 К, т.е. при более низкой температуре, чем для чистого ПММА; однако основной процесс протекает при более высоких температурах. Это подтверждают результаты сопоставления температур начала разложения (T_p) и основного распада (T_{max}), приведенные в табл. 5.11.

Таблица 5.11. Термостабильность ПММА и его комплексов с $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$ [384]

Характеристики термостабильности	Высокомолекулярный ПММА			Низкомолекулярный ПММА		
	ПММА	50 : 1*	10 : 1*	ПММА	50 : 1*	10 : 1*
T_p , К	483	403	398	493	403	403
T_{max} , К	623	638	673	633	638	673
* Число звеньев мономера, приходящихся на одну молекулу $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$.						

Из других, весьма многочисленных примеров выделим лишь термолиз $\text{Rh}(\text{AcAc})_3$, интересный с точки зрения формирования родисвых нанокристаллов различной формы (мультистручки, кубические, рожкообразные нанокристаллы, кубоктаэдры), образующихся при восстановлении полиолами [385]. Удобный метод получения таких полимерзащищенных монодисперсных наночастиц (5–15 нм) состоит в использовании одностадийного восстановления хелата 1,4-бутандиола и поливинилпирролидона (молекулярная масса – 55 000) при температурах 240–300 К [386]. Образуются частицы треугольной, пента- и шестиугольной форм, из которых на поверхности кремния могут быть образованы пленки Ленгмюра–Блоджетт.

При анализе кинетических закономерностей термолиза уже упоминались полимеры на основе металлокомплексов олиго-2-[(4-бромфенилимино)метил]фенольных (ОВРІМР) хелатов и ацетатов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} [33]:

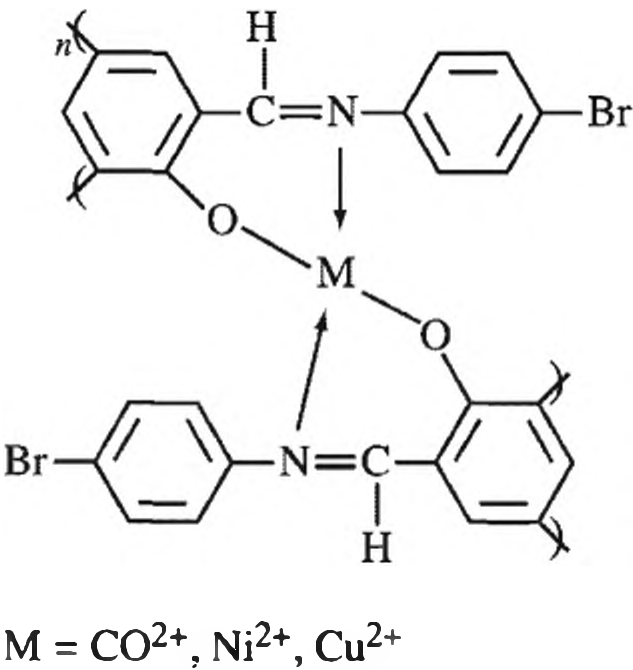


Таблица 5.12. Термодинамические и кинетические параметры терморазложения ОВРІМР-хелатов

Соединение	Стадия*	<i>n</i>	<i>E_a</i> , кДж/моль	ln <i>A</i> , с ⁻¹	Δ <i>S</i> , кДж/моль	Δ <i>H</i> , кДж/моль	Δ <i>G</i> , кДж/моль
ВРІМР	I (185–329 °С)	0.5	76.25	13.95	–134.6	71.28	151.6
ОВРІМР	I (180–308 °С)	0.9	96.31	19.53	–87.52	91.76	139.6
ОВРІМР–Со	I (202–317 °С)	0.2	39.84	5.81	–201.6	35.31	145.0
	II (353–724 °С)	0.9	31.34	0.693	–248.4	23.75	250.3
ОВРІМР–Cu	I (229–353 °С)	0.5	100.2	18.16	–99.75	95.29	155.2
	II (353–724 °С)	1.0	65.36	6.33	–201.3	57.96	235.5
ОВРІМР–Ni	I (257–383 °С)	0.8	62.04	6.48	–197.3	56.76	181.9
	II (383–626 °С)	0.4	48.81	6.82	–195.7	42.65	187.5
*I и II – температурные области начальной и 50%-ной потери масс соответственно.							

Термодинамические и кинетические параметры разложения таких систем, вычисленные по уравнению Коатса–Редферна, представлены в табл. 5.12 [33].

Выделим недавно развитую технику набухания и термолиза прекурсоров в микросферных частицах полимера. Ее суть заключается в импрегнировании, например олеата железа, в набухшие в соответствующем растворителе микросферы (чаще всего полистирольные) с последующим термолизом (для олеата железа при 583 К в течение 0.5 ч в азотной атмосфере [387] по схеме, показанной на рис. 5.26).



Рис. 5.26. Схема получения монодисперсных магнитных микросфер техникой набухания и термолиза

Наночастицы оксида железа локализованы внутри полимерных микросфер, которые проявляют уникальные суперпарамагнитные свойства и могут быть использованы в многочисленных областях биотехнологии, включая очистку белков, вирусов, нуклеиновых кислот, в биосенсорах при иммобилизации ферментов и др. [388–393] (см. главу 6). Отметим, что полимерная матрица также воздействует на превращения металлокомплексов, однако сведения по этому поводу ограничены; можно лишь выделить своеобразие термического разложения в тонких (от 50 до 600 мкм) пленках ПВС аммоний гептамолибдата (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, тригидрата нитрата меди, полиоксометалатов [394].

5.6.4. Термолиз систем металлоорганическое соединение – полимерная матрица

Разложение индивидуальных металлоорганических соединений приводит к образованию либо металлических наночастиц, либо их оксидов (в окислительной атмосфере). Для образующихся продуктов характерна высокая реакционная способность, особенно при зарождении и на ранней стадии роста нанокластеров в конденсированной фазе. Однако наиболее удобным способом получения металлооксидных нанокристаллов с хорошо охарактеризованными размерами, морфологией, фазовым составом и структурой является простой и экономичный путь через негидролитический способ – технологию “снизу вверх” (“bottom up”). Он заключается в термолизе алкок-сосолей и их производных в высококипящих органических растворителях (см., например, [395]); главным образом это относится к оксидам марганца и ванадия. Показателен упоминавшийся ранее синтез наночастиц оксидов ванадия, стабилизированных углеродной оболочкой [396]. Термолиз при 973 К оксотриэтоксид ванадия $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в закрытом реакторе из нержавеющей стали в самогенерирующейся атмосфере приводит к формированию наночастиц ромбоэдрического V_2O_3 , покрытых углеродом со структурой ядро–оболочка, диаметр таких частиц – около 55 нм. Термообработка этого продукта на воздухе при 723 К в течение 2 ч приводит к орторомбическому V_2O_5 , также покрытому оболочкой из продуктов горения (размер образований – около 250 нм)⁵. Эти материалы обладают фотолюминесцентными свойствами [398].

Сферические наночастицы металлов образуются при термолизе на воздухе металлоорганического полимера



При облучении ускоренными электронами металлоорганического кластера $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{PPh}_2]_n$ ($n \approx 1000$) получены цепочечные наноструктуры из атомов рутения [74]. В результате пиролиза кластера $\text{Os}_2(\mu\text{-I})_2(\text{CO})_6$ образуются палочкообразные наночастицы [400]. В то же время металлоорганический полимер $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_\infty$ с планарной структурой и зигзагообразной конформацией включает в себе неограниченные возможности как прекурсор при формировании различных наноматериалов, в частности цепочечных наночастиц после удаления карбонильного лиганда [401]. Его термолиз на поверхности SiO_2 при 443 К приводит к формированию нановолокон с длиной около 2 мкм и толщиной ~30 нм, тогда как при термолизе кластера $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в нанопорах мембран Al_2O_3 (диаметр – 100 нм) после удаления оксида алюминия образуются нановолокна с диаметром 10 нм, однако при повышении температуры до 553 К структура таких образований становится нерегулярной, как и в случае пиролиза кластера $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})$.

⁵ В цитируемой работе [396] не акцентировано внимание на возможном каталитическом участии в этом процессе компонентов стенок реактора. Как правило, в таких реакциях материал реактора футируют тефлоном. Среди известных оксидов ванадия (V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 , VO) наибольшей стабильностью обладает его оксид в высшем валентном состоянии V_2O_5 – окислитель, обладающий амфотерными свойствами. Разработана сравнительно простая технология получения VO_2 термолизом при $\leq 410^\circ\text{C}$ прекурсора, получаемого взаимодействием VOCl_2 с NH_4HCO_3 в растворе [397].

Особый интерес вызывает формирование в ходе пиролиза карбидов тугоплавких металлов (температура плавления карбида гафния составляет 4201 ± 20 К, а карбида тантала еще выше – 4256 К). Образование карбидов металлов наблюдали [402] в ходе пиролитического элиминирования, циклопентадиенильных колец (523–623 К) из Cr_2HfR_2 , где $\text{R} = \text{Cl}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{C}_4\text{H}_9$ [403], а также при высоковакуумном термическом распаде (523 К, ~ 1 Па) паров тетрансопентилтитана $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$ [404]. Уже при 873–1273 К размер частиц формирующихся нанокомпозитов находится в диапазоне 10–50 нм [405]. Частицы имеют характерное строение: плотное ядро из карбида и оксида металла, окруженное менее плотной полимерной оболочкой. Для получения тонкослойных высокотемпературных покрытий пленки керамоматричных композитов, содержащих высокодисперсный карбид тантала [406], формировали методом центрифугирования на полированных кремниевых подложках из раствора $\text{Ta}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_5$ с добавлением фенолформальдегидной смолы в количестве, достаточном для обеспечения заданного соотношения углерод : тантал при сравнительно умеренных (1073–1473 К) температурах и пониженном ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ атм) давлении. Пленка представляла собой карбид тантала и состояла из сферических частиц со средним диаметром ~ 50 нм, а максимальный перепад высот составлял 40 нм [407].

Используются и другие термически нестойкие прекурсоры – π -аллильные комплексы, карбонилы, нитрозилы и т.п. в присутствии полимеров. Так, бис-аренхром, химически связанный с ПАН, при 433 К термолизуется до окисленной формы $[(\text{арен})_2\text{Cr}]^+\text{OH}^-$, причем ПАН при этом не претерпевает изменений. Выше 573 К происходит выделение цианистых соединений и аммиака [408] и образование материала, обладающего магнитными свойствами, а при 1273 К – его графитизация с формированием типичного диамагнитного продукта.

Термолиз истинных металлоорганических полимеров практически не изучен; из немногочисленных примеров выделим разложение полистириллития (в температурной области 343–388 К) и полиизопропениллития (353–393 К), полученных методами живой анионной полимеризации (LiBu), молекулярные массы – 15 000–30 000 с узким (около 1.03) индексом полидисперсности [409]. В ходе термолиза полистириллития происходят и межмолекулярные реакции с отщеплением LiH и образованием целого ряда интермедиатов, металлизированием и разветвлением цепей (схема 5.13); кинетика их разложения следует уравнению первого порядка.

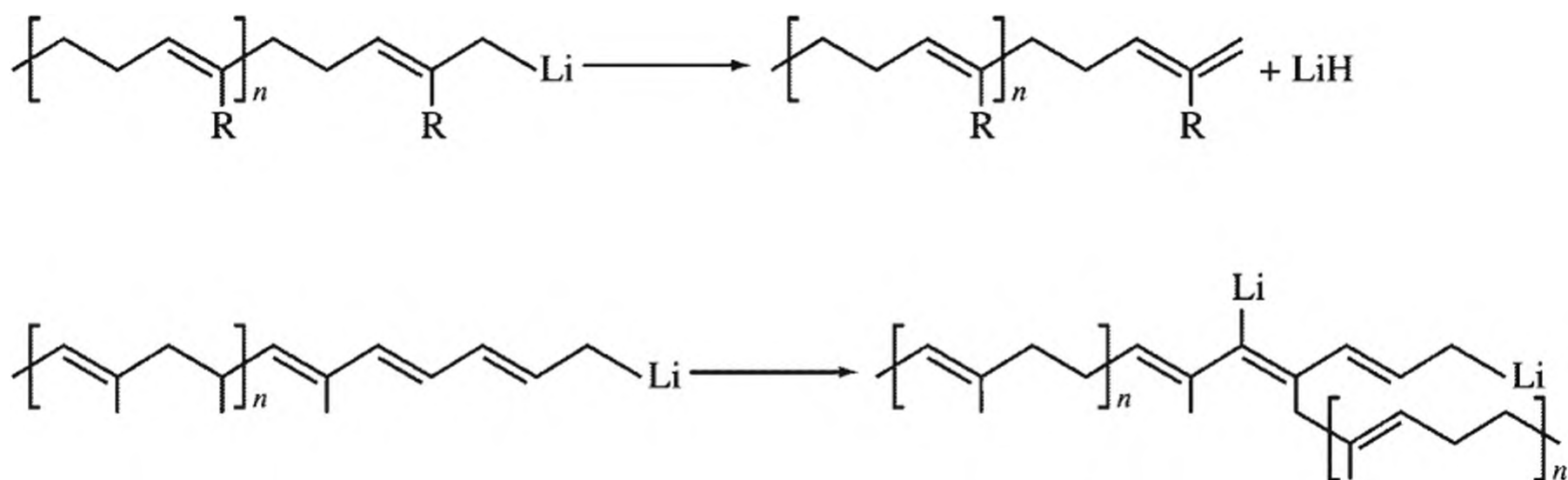
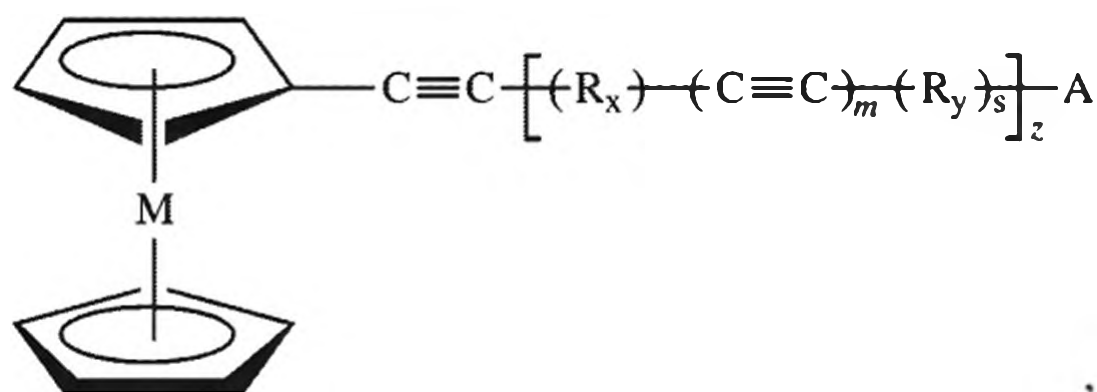


Схема 5.13. Термические превращения полистириллития

По-видимому, похожая картина наблюдается и при образовании экранированных углеродистой оболочкой частиц металлического железа, полученных вакуумным термолизом железопталоцианиновых прекурсоров [406], мезитиловых комплексов меди $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6)_5$, серебра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_4$ и золота $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_5$ [410], ацетиленовых комплексов состава [411, 412]:

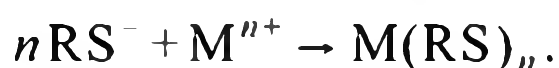
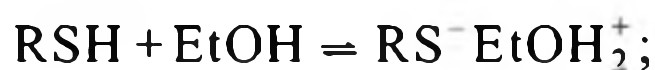


где $M = \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Pd}, \text{Ni}$.

Таким образом, термолиз анализируемых систем многостадийен и, как правило, развивается по двум взаимовлияющим направлениям: непосредственный распад прекурсора и инициирование разнообразных превращений полимерной цепи (миграция двойных связей, деполимеризация, сшивание, деструкция и т.п.). При этом формирующиеся нанокластеры могут оказывать каталитическое действие на процессы карбонизации и графитизации полимеров – глубоких стадий распада органических полимеров, механизмы которых в большинстве случаев до конца не ясны. Очевидна лишь тенденция: увеличению дисперсности наночастиц при термопревращениях способствует возрастание содержания полярных групп в полимере [413].

5.6.5. Тиолаты и сульфиды в полимерной матрице и их термолиз

Халькогениды металлов – широко используемые прекурсоры для получения полупроводниковых квантовых точек, обнаруживающих размернозависимые оптические свойства [414]. Сравнительно детально изучен термолиз металлтиолатных прекурсоров общей формулы $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S})_x$ ($n = 3, 5, 12, 16, 18$). Как правило, исходные меркаптиды получают по схеме



Связь металл–сера очень стабильна (200–400 кДж/моль); получаемые продукты являются неорганическими полимерами и не растворимы в обычных органических растворителях. Их термолизом при 573 К без растворителя или с использованием координирующего растворителя триоктилфосфиноксида получают нанокристаллы ZnS и CdS с размером наночастиц от 1.5 до 3.0 нм, защищенные молекулами растворителя [415, 416], или наночастицы NiS в форме пластин и стержней [417]. Частицы почти таких же размеров формируются при термолизе $\text{AgSC}_{12}\text{H}_{25}$ [418], а в случае $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ образуются слоистые наноструктуры [419] или сферы и гексагональные диски [420], а также Ag(I) , Cu(I) и Pb(II) алканоаты [421, 422].

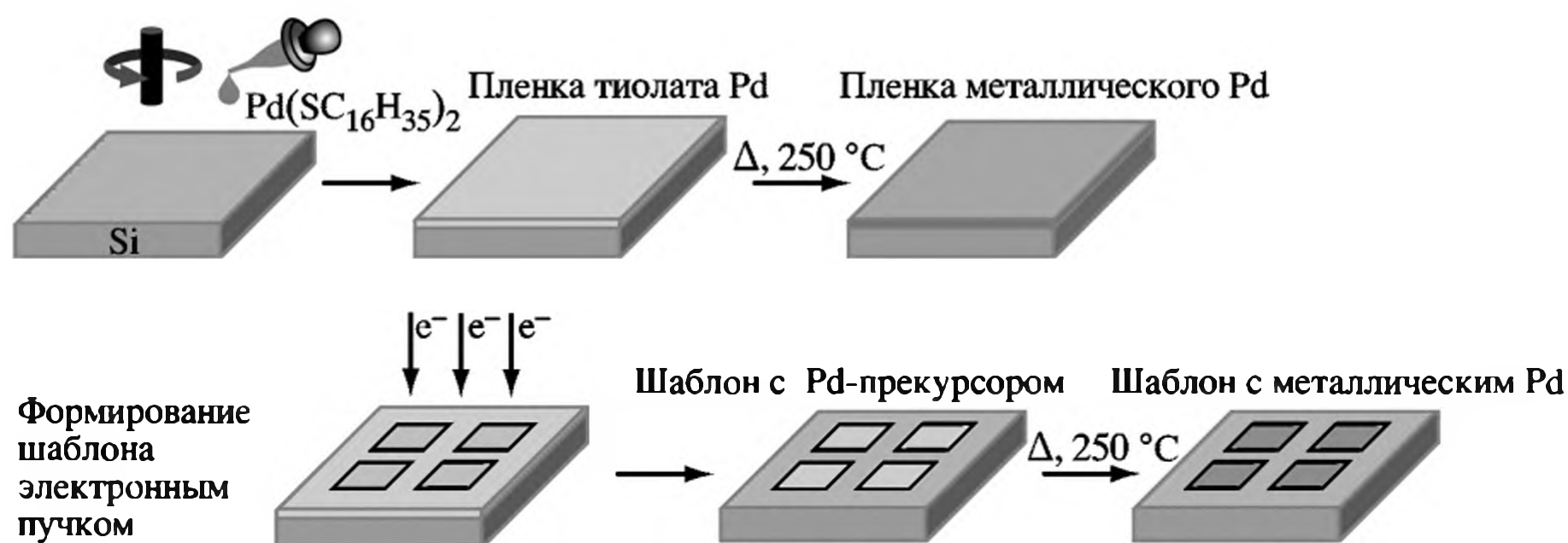
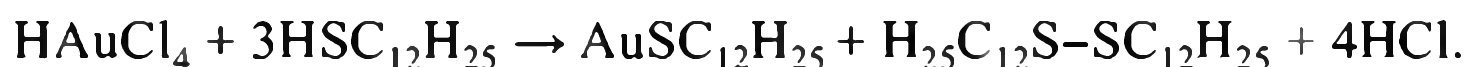


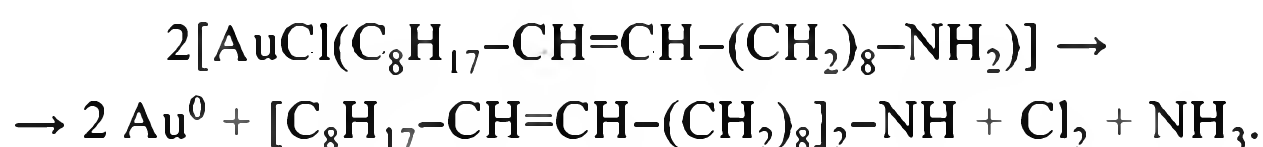
Рис. 5.27. Спин-покрытие поверхности кремния палладийгексадеканотиолатом с последующим превращением его в палладиевую пленку

Термолиз тиолата меди в инертной атмосфере в отсутствие растворителя при 470–490 К приводит к образованию наночастиц CuS диаметром около 3 нм или ограненных нанодисков диаметром 27.5 нм и толщиной 12.7 нм как результатов кристаллизационных процессов [423]. Термолиз кластера Pd(II) с длинноцепочечным меркаптаном $[\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]_6$ проводили в одну стадию в среде дифенилового эфира (температура кипения 259 °C) в инертной атмосфере (аргон) [424]. Палладийгексадеканотиолат $\text{Pd}(\text{SC}_{16}\text{H}_{35})_2$ пиролизовали (523 К) на поверхности Si по так называемому способу спин-покрытие (spin-coating) на воздухе с целью получения нанопленки (толщиной 50–60 нм), в том числе и по шаблону, совместимой с различными биомолекулами [425] по схеме, представленной на рис. 5.27.

Подобным путем синтезируют и термолизуют меркаптиды других благородных металлов, например Pt [426], серию золотоорганических тиолатов $[\text{RN}-(\text{CH}_3)_3][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) до сферических наночастиц золота [427]. Такие реакции осуществляют и в полимерных матрицах. Так, золото(I) додецилтиолат как прекурсор наночастиц в полистирольной матрице был получен в спиртовом растворе [428, 429]. Два моля тиола расходуются на восстановление $\text{Au}(\text{III}) \rightarrow \text{Au}(\text{I})$ и образование дисульфида как побочного продукта:

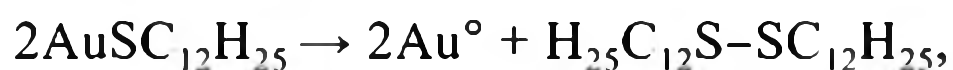


Адсорбция $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{AcAc})$ на частично дегидратированной (673 К) поверхности SiO_2 приводит к образованию привитого поверхностного комплекса. В результате контролируемого термолиза комплекса (348 К) образуются наночастицы золота, связанные с поверхностью [430]. Еще в более мягких условиях разлагаются комплексы AuCl(октадециламин) и AuCl(олеиламин), получаемые взаимодействием AuCl с соответствующими аминами в хлороформе [431]. При 333 К они разлагаются по схеме



Образовавшиеся комплексы нульвалентного золота подвергаются нуклеации и растут до размера 12 нм с низкой (8%) полидисперсностью и стабилизируются амином.

В матрице ПС (молекулярная масса 230 000) при растворении в ацетоне и интенсивном УЗ облучении с последующим поливом на стеклянную поверхность получали тонкую (0.1–0.3 нм) прозрачную пленку [429]. Такая пленка, содержащая 5–10% прекурсора, между листами алюминиевой фольги подвергалась кратковременному (40–105 с) термолизу при 573 К. Формировались наночастицы золота по возможной схеме



хотя при этом не исключается и возникновение полиядерных комплексов типа $(-\text{Au}^{\text{I}}\text{SR}-)_n$ с их дальнейшим превращением в нанокристаллы. В итоге образовывались наночастицы золота размером 1.8 нм (около 150 атомов золота), гомогенно распределенные в матрице ПС.

Термолиз тиолата свинца включает стадию восстановления с последующим образованием его сульфида:



Полимерной матрице отводится решающая роль в стабилизации таких структур и в предотвращении их агломерации до крупных частиц. Пленочный нанокомпозит обладает высокими люминесцентными свойствами, стабильными в течение месяцев, и имеет хорошую перспективу применения в оптоэлектронике [432]. К сожалению, в цитируемой работе, как и во многих других, ей подобных, не акцентируется внимание на тех превращениях, которые испытывает при этом сама полимерная матрица. Полагают [415], что химическая связь между полимерной цепью и наночастицами отсутствует.

Введенные подобно тиолату золота меркаптиды кадмия, цинка и свинца в матрицы ПС или топаза (термопластичный сополимер циклоолефина с этиленом и норборненом), разлагаются в две стадии по схеме:



Средний размер образующихся наночастиц CdS составляет 2.4 нм, ZnS – 1.9 нм. Фазовая структура и состав нанокристаллов CdS регулировались исходным соотношением тиомочевина/соль Cd, а также температурой прокаливания (50–500 °С). Переход кубической фазы в гексагональную осуществлялся при температурах 200–300 °С, тогда как чистая гексагональная фаза CdS возникала при прокаливании выше 600 °С. Этими же факторами (а также временем отжига) регулируются дисперсность, кристалличность и средние размеры наночастиц CdS. Фотолюминесцентные свойства композита зависят от размера и формы наночастиц и максимальны при температуре термолиза 553 К. Интересно, что активность (фотокаталитическое получение водорода) оптимальна для смеси кубического и гексагонального CdS, а не для его чистых фаз [433].

Разложение $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ в полистироле при 623 К приводит к формированию нанокластеров Sb и Sb_2S_3 (15–30 нм), гомогенно распределенных в аморфной полимерной фазе [434].

Как уже отмечалось [69], термолиз дитиолатов металлов с образованием сульфидных полупроводников в тонких пленках успешно реализован под действием лазеров (или электронов): лазерный пучок дефокусирован в маленьком пучке диаметром 4 мм, в котором сосредоточена мощность 2 кВт, время пульсирования – 10–50 мс. Температура в тонком пучке рассчитывается теоретически, исходя из параметров полимера и пучка, и может контролироваться.

Термолиз тонких пленок $\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})/\text{ПС}$ осуществляется в течение 5 мин при 443 К [426], однако на воздухе может происходить и формирование оксидов металлов в полимерной матрице (для предотвращения этого используют триоктилфосфиноксид как стабилизирующий антиоксидант; например для CdS , ZnS , CdSe с размерами 2–4 нм, внедряемых *ex situ* [435]). Действительно, термолиз системы железо(II) меркаптид $\text{Fe}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2/\text{ПС}$ при 473 К в течение 2 мин сопровождается образованием полностью прозрачной светло-коричневой пленки (практически полное пропускание с длиной волны выше 550 нм), в которой равномерно распределены наночастицы со средним размером 10×50 нм [436].

Общим методом получения наночастиц сульфидов металлов может служить термическое разложение алкилдитиокарбаматов металлов в присутствии алкиламинов [437]. Этим методом нанокристаллиты Ag_2S получены на воздухе при температуре 473 К [438]. (Отметим недавний достаточно обстоятельный обзор по формированию термическими методами наночастиц серебра в полимерных матрицах [439]).

Имеются разрозненные сведения о гетерометаллических сульфидах. Так, из олеатных растворов термолизом получают Cu_2S и In_2S_3 , тогда как CuInS_2 таким путем не образуется из-за различий в температурах разложения компонентов [440].

5.6.6. Полимер-опосредованный термосинтез мультиметаллических сплавов и керамики

Большой интерес представляют комплексные соли, включающие два металла (например, общей формулы $[\text{M}_1\text{A}_n]_x[\text{M}_2\text{B}_m]_y$, где M_1 и M_2 – центральные атомы металлов в комплексных катионах, A и B – лиганды), поскольку их термолиз предоставляет возможность получения биметаллических наночастиц. Тип распределения оказывает влияние на состав получаемых однофазных твердых растворов, который легко может контролироваться стехиометрией прекурсоров. Часто для этих целей используют как альтернативу биметаллические кластеры для получения наногетероструктур строгого состава. Другие комплексные соли могут быть получены из хорошо кристаллизующихся оксалатов, цитратов, тартратов металлов, легко разлагаемых при умеренных температурах.

Применение подходящих полимеров дает возможность использовать удобные методы их обработки (технику полива пленок, прядения, фотолинтографии и т.п.) перед заключительной стадией термолиза. Это позволяет осуществлять строгий контроль за структурным и размерным единообразием частиц, их плотностью, условиями термолиза. Используя непосредственно соли металлов или их оксиды, можно получать на определенных стадиях

аморфные порошки с последующим превращением их в кристаллические конечные продукты. В этом отношении показательны сплавы состава FeCo, представляющие собой мягкие магнитные материалы с высокой (до 2.45 Т) намагниченностью насыщения, низкой магнитострикцией, невысокими значениями коэрцитивной силы, высокими температурой Кюри и энергией магнитной анизотропии (даже выше, чем предсказанная для FePt) и имеющие широкий спектр практических приложений. Для их получения используют различные подходы, включая плазму радиочастотного разряда, CVD [441], термолиз кобальт- и железокарбониллов в присутствии сурфактантов [442–444]. Ферромагнитное поведение такого материала соответствует многодоменной структуре генерируемого магнетита. Такие оптически прозрачные магнитные пластики могут найти применение в различных магнитооптических областях (см., например, [445]).

Наиболее полно изучены монодисперсные магнитные гетероструктуры MFe_3O_4 ($M = Ag, Au, Pt, Pd$), получаемые термическим разложением $Fe(OA)_3$ (OA – олеиновая кислота) в присутствии олеиламина (OAm) с осаждением образующегося Fe_3O_4 на поверхности наночастиц благородных металлов, включая серебро [446]. Для диагностического и терапевтического применения используют наночастицы $AuFe_3O_4$, имеющие гантелеподобную структуру, они также эффективны и в катализе [447, 448]. Наиболее простой путь их синтеза – термолиз пентакарбонила железа в присутствии предварительно сформированных наночастиц золота в 1-октадеcene с последующим окислением железа на воздухе при комнатной температуре; альтернативный путь – термическое разложение смеси железоолеатного комплекса с металлоолеаминным в присутствии 1,2-гексадекандиола при 310 °C. Гетероструктуры $AgFe_3O_4$ формируются из наночастиц серебра на поверхности аморфного Fe_xO_y [449]. Контролируемым термолизом совместных растворов ацетил-ацетонатов палладия и железа, олеиламина и олеиновой кислоты получены $PdFe_3O_4$ [450–453], для этого также используют олеиламино-опосредованный синтез [454].

Биметаллические наночастицы состава PdM ($M = Co, Ni, Zn, Ag$) получают, осуществляя восстановительный термолиз молекулярных комплексов $Pd(OOCMe)_4M(OH_2)$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$) или $Pd(OOCMe)_4Ag_2(HOOCMe)$, а также гетеродинуклеарные комплексы $PdM(\mu-OOCR)_4L$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$; $R = Me, But$; $L = H_2O, MeCN$) [455, 456].

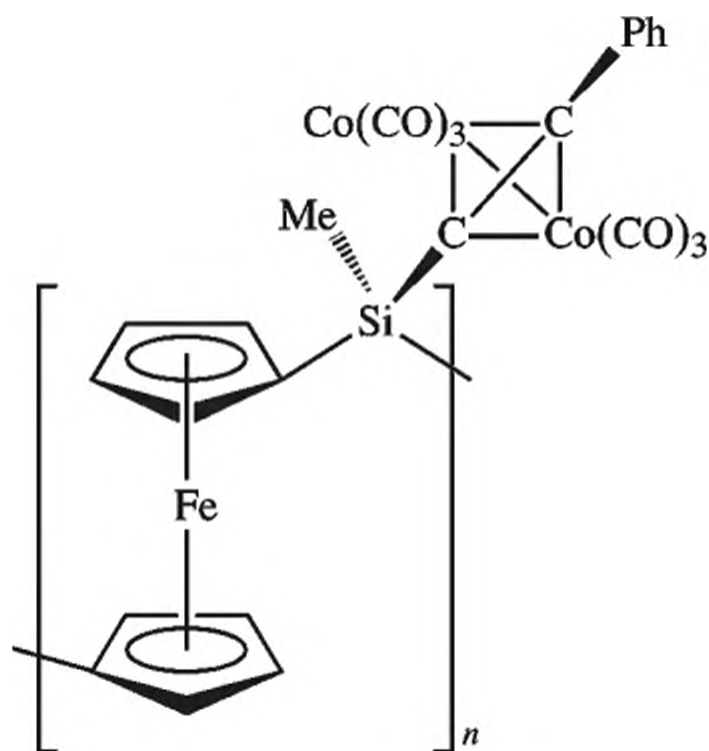
При нагревании двойных комплексных солей $[Pd(NH_3)_4][AuCl_4]_2$ в гелиевой атмосфере от комнатной температуры до 350 °C происходит восстановление Au^{3+} и Pd^{2+} с формированием гетерометаллических наночастиц. Этот процесс в атмосфере водорода сопровождается конкурентным восстановлением и агрегацией наночастиц (для Au агрегация заканчивается при 603 К, для Pd – при 623 К [457]). Исходными для получения гетерочастиц PtZn и PtCd служат комплексы смешанного типа $[Zn(NH_3)_4][PtCl_6]$ и $Cd(NH_3)_4][PtCl_6]$ [458].

Взамен традиционно используемых длинноцепочечных кислот и аминов предложено применять негидролитический синтез нанокристаллического магнетита в присутствии жестких матриц – линейных ω -функционализированных полистиролов (молекулярная масса – от 5000 до 39 400): ω -сульфополистирола (ПС– SO_3H), ω -тиополистирола и ω -карбоксиполистирола (ПС– CO_2), получаемых живой анионной полимеризацией [459]. Термолиз проводят в

среде 1,2-гексадекандиола при температуре 532–537 К. ПС–CO₂ более эффективно стабилизирует наночастицы, чем ПС–SO₃H; размер наночастиц – 3–10 нм – уменьшается с увеличением доли полимера. Керамические материалы, включающие нанокристаллы α-Fe₂O₃, получены термолизом сверхразветвленного полиферроценилсилана [460].

Достаточно подробно проанализированы синтез и самоорганизация полимер-защищенных ферромагнитных наночастиц кобальта, никеля и железа [461, 462]. Композит получают термолизом Co₂(CO)₈ в дихлорбензоле в присутствии полимерных сурфактантов с концевыми функциональными группами (молекулярная масса – 5000–10 000) при температуре 433–453 К. Процесс протекает в две стадии: при более высокой температуре (433–453 К) происходит разложение карбонила, при более низкой – рост наночастиц. Средний размер частиц зависит от природы сурфактанта и условий термолиза и составляет 17–21 нм [463, 464].

Пиролиз кобальткарбонилсиланов (включающих также кластеры кобальта) приводит к образованию мягких магнитных материалов с ферромагнитными свойствами [465]. Тонкие керамические пленки, в том числе и полиметаллического типа, состоящие из сплавов магнитных наночастиц CoFe на пленке SiC/C, получают термолизом высокометаллизированных полиферроценилсиланов с привитыми кластерами кобальта при 773 К [466]. При их окислении воздухом при 873 К толщина керамической пленки уменьшается от 200 до 40 нм и затем почти не изменяется до 1173 К; на поверхности керамической пленки формируются мелкие суперпарамагнитные частицы:



Доказано образование фаз α-CoFe и Co(Fe)O; тонкие пленки (термолиз при 773 и 873 К) по своим магнитным характеристикам могут найти применение в спинтронных приборах в качестве изолирующего магнитного слоя.

Удобные пути получения монодисперсных неорганических ферритных нанокристаллов общей формулы MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Mn, Fe и др.) – соосаждение из водных растворов Fe(III) и Fe(II) ионов, термолиз щелочных растворов хелатов Fe(III) в присутствии гидразина, сонохимическое разложение гидролизированных солей Fe(II) с последующим термолизом [196, 467, 468]. И все же наибольшее распространение получило уже отмечавшееся термическое разложение смешанных органических соединений M(II) и Fe(III), таких как ацетилацетонаты, карбонилы, карбоксилаты и др., в твердой фазе или в

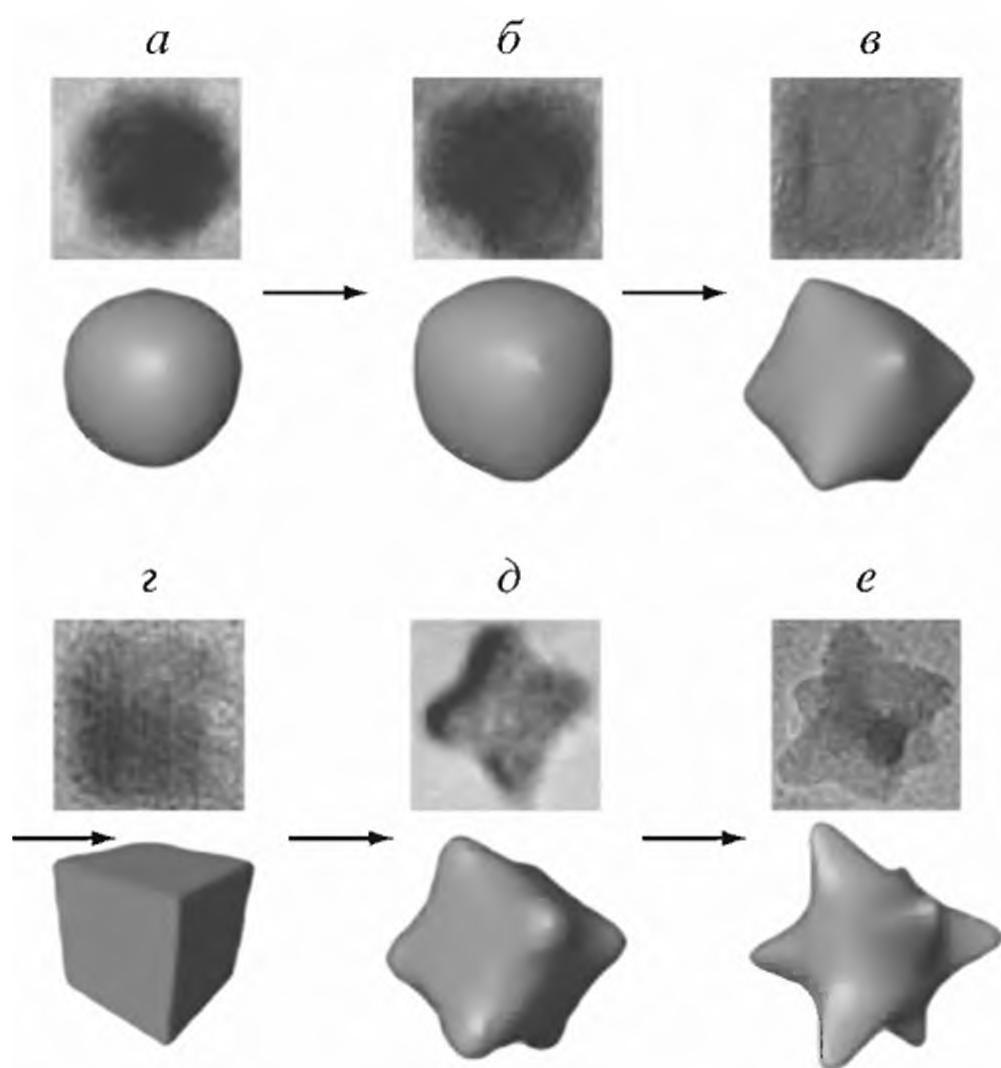


Рис. 5.28. Эволюция формы наночастиц CoFe_2O_4 и их реорганизация: сферическая (а), сферическо-кубическая (б, в), кубическая (г), кубическая с вытянутыми углами (д), звездообразная (е)

Величины магнитного насыщения CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , FeFe_2O_4 (69.7, 34.2 и 58.6 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{г}$ соответственно) почти соответствовали теоретическим (71.2, 47.5 и 96.2 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{г}$ соответственно), тогда как для MnFe_2O_4 эта величина была существенно ниже (23.9 вместо 120.8 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{г}$), что могло быть связано с уменьшением размера частиц в ходе измерения или с образованием антиферромагнитного слоя на их поверхности.

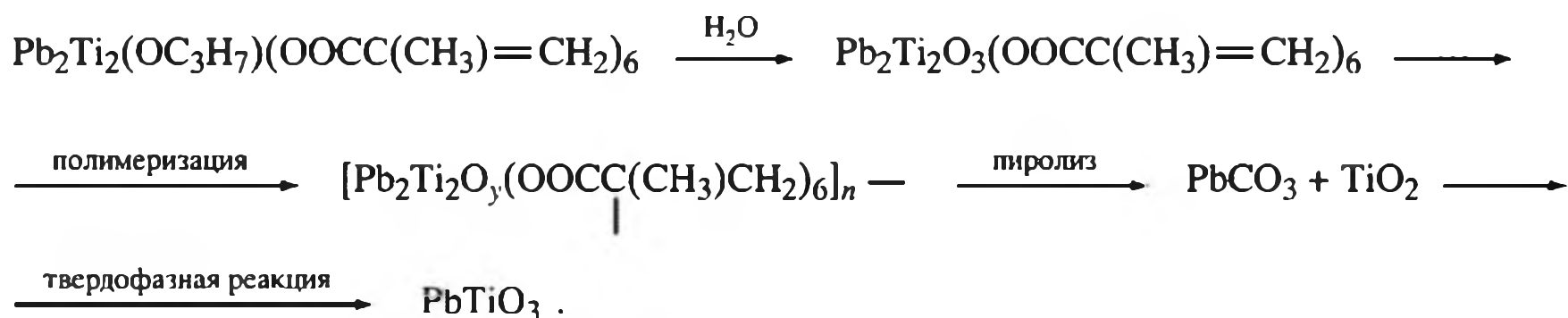
Таким образом, неперенными условиями формирования ферритов термолизом являются, по крайней мере: 1) способность к молекулярному смешению компонентов; 2) термодинамическая совместимость компонентов; 3) близкие температуры разложения. Например, неспособность образовать феррит CuFe_2O_4 объясняется тем, что уже при 523 К образуется CuO . Полимер-опосредованный синтез с последующим термолизом лишен этих недостатков. Таким путем получают BaSnO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , NdAlO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и др. [470]. Удобным также является метод КПТ – комбинирование полимеризации металлосодержащего мономера (мономеров) и термолиза [156]. Таким

высококипящих растворителях в комбинации с сурфактантами (олеиновая кислота, олеиламин и др.). Так, монодисперсные нанокристаллы MFe_2O_4 получены термолизом их олеатных комплексов, растворенных в 1-октадецене в атмосфере N_2 при 573 К [166, 469]. Размер частиц зависел от природы феррита и составлял 9 ($\text{M} = \text{Co}$), 11 ($\text{M} = \text{Ni}$), 7 ($\text{M} = \text{Mn}$) и 24 нм для Fe_3O_4 ($\text{M} = \text{Fe}$). Преднуклеация CoFe_2O_4 происходит при 250–300 °С без роста нанокристаллов, поскольку концентрация прекурсора при этом ниже критической концентрации нуклеации. До температур 523–593 К нуклеация и рост частиц диктуют эволюцию размера и формы нанокристаллов, а при температурах 573–593 К, которые выше температуры термолиза смешанного комплекса $\text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$ -олеат, концентрация мономера резко возрастает и происходит гомогенная нуклеация. Атомный кластер CoFe_2O_4 размером < 2 нм начинает формироваться при температуре 587 К; выше 593 К он растет менее 1 мин, затем продолжается контролируемый рост и старение при 593 К. При этом кластер эволюционирует от начальной сферической до сферическо-кубической, кубической и звездоподобной форм (рис. 5.28). Этот пример демонстрирует, что, регулируя параметры процесса, можно достигать необходимого размера и формы монодисперсного CoFe_2O_4 с высокими выходами [469].

Таким образом, неперенными условиями формирования ферритов термолизом являются, по крайней мере: 1) способность к молекулярному смешению компонентов; 2) термодинамическая совместимость компонентов; 3) близкие температуры разложения. Например, неспособность образовать феррит CuFe_2O_4 объясняется тем, что уже при 523 К образуется CuO . Полимер-опосредованный синтез с последующим термолизом лишен этих недостатков. Таким путем получают BaSnO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , NdAlO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и др. [470]. Удобным также является метод КПТ – комбинирование полимеризации металлосодержащего мономера (мономеров) и термолиза [156]. Таким

способом на основе металлоорганических прекурсоров получена высококачественная керамика BaTiO_3 с размером частиц от 10 нм до 1.5 мкм в зависимости от температуры реакции (873–1623 К) и типа атмосферы – инертной или окислительной [471, 472]. Традиционный путь получения таких керамик на примере PbTiO_3 – твердофазное смешение в мельницах PbCO_3 и TiO_2 с последующим прокаливанием при температурах выше 873 К (*ex situ* синтез). Однако этот синтез сопровождается образованием фазы нежелательного и токсичного PbO .

Схема получения свинец-титановой керамики методом КПТ может быть сведена к следующему [473]:



На стадии подготовки мономерных прекурсоров (шихты) также могут вводиться парамагнитные ионы в виде ацетатов или ацетилацетонатов, такие как Mn(II) , Gd(III) или Cr(III) в широкой области концентраций не только для ЭПР-исследований, но и для модификации материала: придания электрической проводимости, диэлектрических свойств и др.

Сочетанием синтез–пиролиз получают гетерометаллическую керамику различных типов, например перовскит общей формулы ABO_3 . Природный минерал перовскит CaTiO_3 имеет псевдокубическую кристаллическую решетку, в которой большие катионы (А) располагаются по углам ячейки, маленькие – в ее центре, а ионы кислорода – в центре граней. Такие материалы широко применяются в электронике благодаря их специфическим ферро-, пьезо- и пьезоэлектрическим свойствам; BaTiO_3 также широко используется в конденсаторной индустрии [413]. Ферриты перовскитного типа $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) с размером частиц 50–55 нм могут быть получены термическим разложением молекулярных цитратных прекурсоров при более низкой (873 К), чем при обычных способах получения керамики, температуре [474].

Еще более интересна ситуация с мультиметаллической керамикой, используемой в качестве высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Обычный подход состоит из целого ряда стадий: смешение с последующим многочасовым перемешиванием и измельчением оксидов, карбонатов, оксалатов или нитратов соответствующих металлов, отжигом шихты, включая высокотемпературный в атмосфере кислорода. Однако каждая из этих стадий имеет существенные ограничения по воспроизводимости, что связано не только с качеством размола и перемешивания твердых исходных компонентов, но и со сложными физико-химическими и механохимическими превращениями, происходящими в процессе приготовления материала. В результате возникают неоднородности на микроуровне, образуются различные, в том числе и непроводящие фазы, приводящие к низкокачественной керамике с размытым сверхпроводящим (СП) переходом. Знание термоаналитических характеристик разложения прекурсоров ВТСП позволяет оптимизировать условия пиролиза и понять механизм термического разложения. Кроме того,

ВТСП керамика предполагает и другие области применения: микролитографию, прекурсоры для УФ-чувствительных сенсоров и др. [475].

Различные типы полимеров апробированы для получения ВТСП материалов: ПМАК [476–478], ПАН [479, 480], полиимиды [481, 482], поли(N,N-дикарбоксиметил)аллиламин [483, 484], сополимеры акриловой кислоты [485, 486] и др. Продемонстрируем такой подход на примере полимер-опосредованной $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -123-керамики. Типичные варианты сводятся к получению макромолекулярных металлокомплексов по методу полимер-аналогичных превращений, полимеризации традиционных мономеров в присутствии водных растворов нитратов Y(III), Ba(II) и Cu(II) или к сополимеризация соответствующих металлосодержащих мономеров с последующим контролируемым термолизом [487]. Каждый из этих подходов характеризуется своими особенностями. Так, формирование медного комплекса ПАК вызывает доминантный эффект снижения термостабильности полимера. Процесс является мультистадийным и включает медь-катализируемый разрыв полимерной цепи и деполимеризацию, образование макрорадикалов, генерирующих низкомолекулярные органические продукты, ангидридные структуры, их декарбоксилирование [479, 485]. При этом до 613 К нет существенных отличий между термолизом макрокомплексов в аргоне или на воздухе, полное разложение происходит при 852 К. В свою очередь, термолиз предшественников – смеси нитратов иттрия, бария и меди в атомном соотношении 1:2:3 – протекает через 5 главных стадий [486]: 1) дегидратация (температурная область 298–459 К с эндоэффектом при 400 К; 2) дегидратация с денитрификацией нитрата меди (температурная область 459–517 К с температурным максимумом при 548 К); 3) окончание денитрификации меди и денитрификация иттрия (517–585 К); 4) окончательная денитрификация иттрия (585–773 К с максимумом при 648 К); 5) плавление и денитрификация бария (от 773 К с эндотермическим пиком при 848 К). Денитрификация достигает максимума при 913 К, остаточная масса при 1273 К составляет 41.6% и соответствует составу $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (рис. 5.29, а).

Термолиз смеси ПАК с компонентами ВТСП керамики также протекает через 5 основных стадий, отражающих дегидратацию и формирование макрокомплекса: 298–419 К, температура стеклования ПАК – 401 К; выделение воды, оксидов азота и CO_2 (температурная область 419–472 К); интенсивное выделение воды, CO_2 , CO, мономерной акриловой кислоты и оксидов азота (472–603 К); ДТГ-пики при 535 и 552 К (рис. 5.29, б); интенсивная деструкция ПАК (603–663 К; ДТГ-пик при 663 К); финальная стадия начинается при 899 К и характеризуется экзотермическим пиком с максимумом при 1118 К, связанным с выделением CO и HNO_3 , разложением наиболее стабильного нитрата бария и образующегося $BaCO_3$. Относительно высокая доля остатка (22.3%) указывает на неполное окисление ПАК в аргоне, в то время как термолиз на воздухе ингибирует образование карбоната бария и исключает пятую стадию пиролиза.

Таким образом, для оптимизации процесса – получения высококачественной ВТСП-керамики – начальные стадии термолиза (до 773 К со скоростью 5 град/мин) следует проводить в инертной атмосфере, а финальную стадию (773–1223 К со скоростью 10 град/мин) – в атмосфере воздуха. Это предотвращает образование нежелательных фаз типа $BaCO_3$, Y_2O_3 , $BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$ и др.

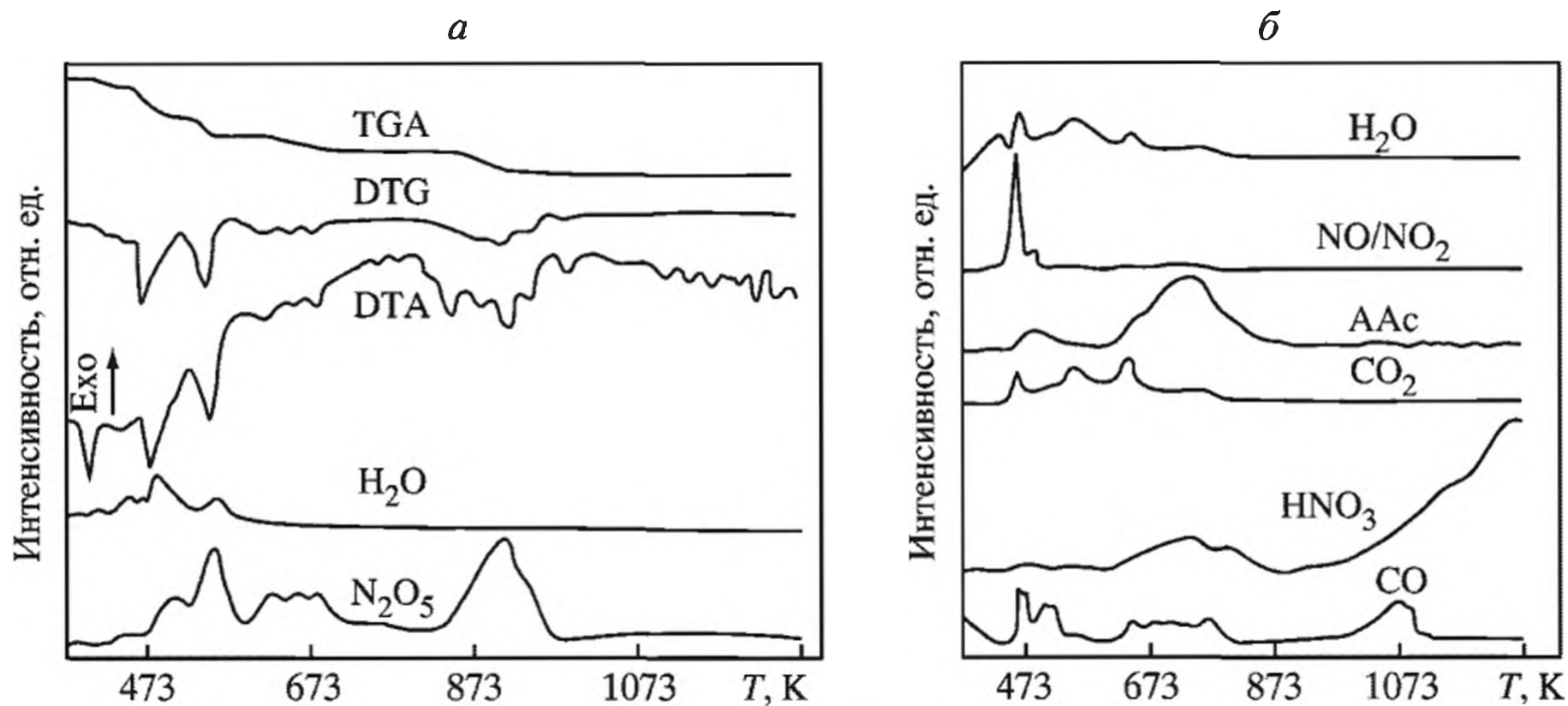


Рис. 5.29. Данные термического и масс-спектрального анализов смеси нитратов металлов ($Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$) (а) и их композиций с полиакриловой кислотой (ПАК : (Y, Ba, Cu) = (2 : 1)) (б)

(ТА в аргоне, скорость нагрева – 5 град · мин⁻¹)

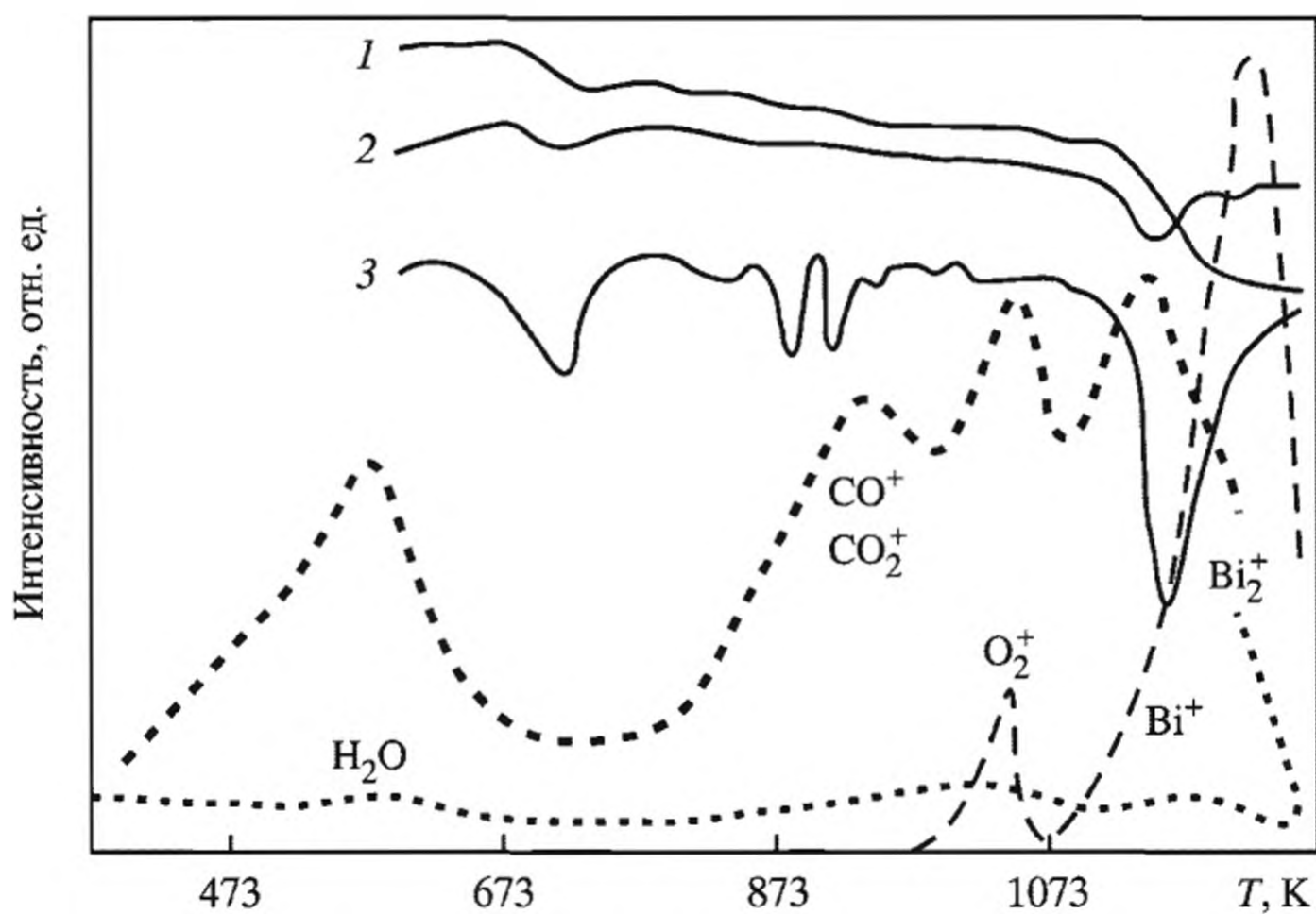


Рис. 5.30. Данные термического анализа образцов состава 2223

1 – кривые ТГА; 2 – ДТА; 3 – ДТГА. Скорость нагрева – 4 град · мин⁻¹, масштаб для ($CO^+ + CO_2^+$) увеличен в 50 раз

Полимер-опосредованный синтез является наиболее перспективным: разложение иттриевого металлополимера проводят при 633–793 К с образованием керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123-керамика), а в случае висмутового – формируется керамика состава 2223 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-\delta}$ ($n = 1-3$), максимальные скорости потери массы достигаются при 693–1143 К. Масс-спектральный анализ газов, выделяющихся при образовании висмутовой керамики 2223 при ее вакуумно-термической обработке, показывает (рис. 5.30), что при 973–

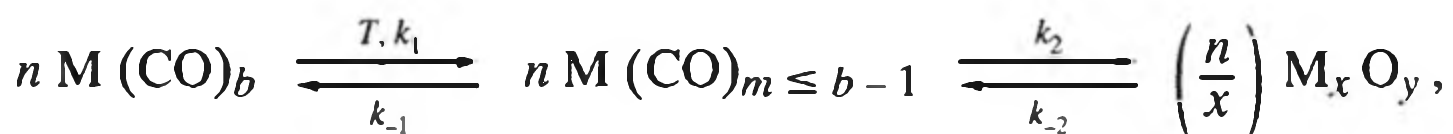
1073 К выделяется небольшое количество кислорода и висмута, которые фиксируются в виде ионов O_2^+ , Bi^+ , Bi_2^+ , следовые количества H_2O , CO^+ , CO_2^+ и др. По основным показателям: сверхпроводящий переход (СП) для иттриевой керамики, полученной полимер-опосредованным методом, – 87 К, его ширина в интервале 0.1–0.9 от полного падения сопротивления не превышает 2–3 К для иттриевой керамики; для однофазных образцов висмутовых сверхпроводящих купратов СП переход происходит при 110 К, достижение 100%-ного сигнала магнитного экранирования, электропроводность при комнатной температуре – $800\text{--}1000\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, объемная плотность – $4.7\text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, достаточно большой критический ток – до $240\text{ А} \cdot \text{см}^{-3}$ и др., продукты, синтезируемые комбинированным способом полимеризация–пиролиз (КПТ), можно отнести к лучшим ВТСП-керамикам, получаемым в условиях тщательного кислородного отжига.

Один из перспективных методов получения ВТСП-керамики YBCO – термическое разложение новолачных смол (м–кресол-формальдегид), содержащих нитраты соответствующих компонентов [476, 477, 488–490]. Оптимальный термолиз в инертной атмосфере начинается при 1223 К, однако образование $BaCO_3$ продолжается в атмосфере O_2 до орторомбического YBCO с высоким СП (91 К). Как нам представляется, такой полимер-опосредованный подход получения ВТСП керамики является перспективным и требует дальнейших исследований, в том числе и на проводах 3-го поколения – плоских и нитевидных диэлектрических подложках [491, 492].

5.6.7. Термолиз карбониллов металлов в полимерных матрицах

Это, пожалуй, наиболее ранний и популярный метод получения нанокompозитов. На некоторые характерные примеры разложения карбониллов металлов неоднократно обращалось внимание в этой главе. Наиболее распространенным прекурсором наряду с кобальтацетатом, кобальтформиатом, кобальтацетилацетонатом является и кобальткарбонил ($Co_2(CO)_8$).

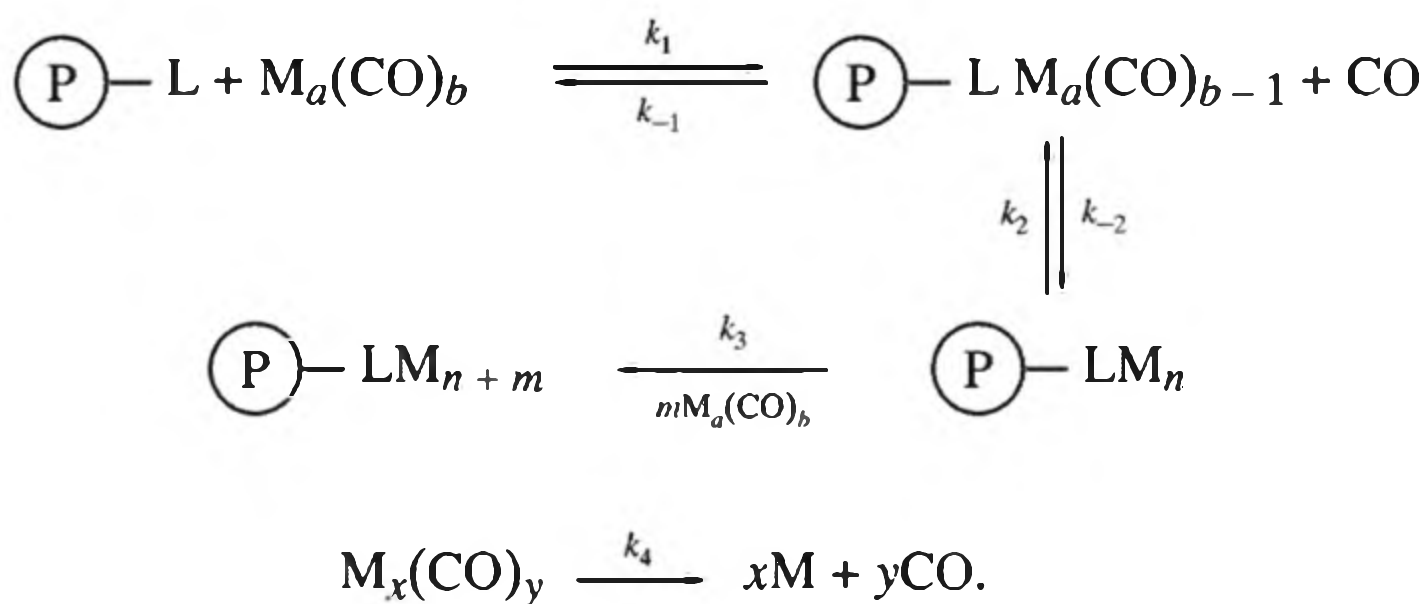
Общая схема распада карбониллов металлов, в том числе и в присутствии полимерной матрицы, стабилизирующей наноразмерные продукты распада – металлочастицы либо их оксиды, может быть сведена к следующему [493]:



где k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} – соответствующие константы.

Часто используют $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ и др., применяя два подхода к разложению карбониллов в полимерах: в растворах или в расплавах. Наиболее общий подход – диспергирование пресинтезированных наночастиц в полимерных матрицах, т.е. ex situ полученных наночастиц с последующим смешением с полимером. В процессах in situ предпочтительнее “активные” полимеры, в составе которых имеются функциональные группы, способные к комплексообразованию с прекурсором. Нуклеофильные фрагменты макролиганда,

например, в сополимере стирола и N-винилпирролидона, осуществляют полимер-катализируемое разложение карбониллов металлов по схеме



Основным требованием к полимеру является обеспечение большей скорости реакции на полимере и сведение к минимуму разложения в растворе, т.е. соблюдение условий

$$\begin{aligned} k_1 + k_2 - k_{-1} - k_{-2} &> k_4; \\ k_3 &> k_4. \end{aligned}$$

Если эти условия соблюдены, то основной процесс в системе протекает с укрупнением (ростом) наночастиц до размеров 1–10 нм. Вероятность прекращения роста вследствие нековалентного взаимодействия поверхности наночастиц с макромолекулой прогрессивно растет с увеличением их размера. Основная закономерность сводится к тому, что чем сильнее взаимодействие, тем меньше размеры частиц; полимеры, содержащие больше полярных групп, промотируют формирование частиц меньшего размера.

Интересен подход, основанный на разложении карбониллов металлов в блок-сополимерах. ПС и ПММА использованы как модель диблок-сополимера. Наночастицы, формирующиеся в растворе диблок-сополимера, имеют сферическую форму, порождая домен, самособирающийся в “нанореакторе”, в котором ПС действует как окружающая оболочка, в то время как ПММА (ядро) концентрирует прекурсор. В результате этих взаимодействий происходит ускорение терморазложения. К тому же диблок-сополимер определенным образом организует и активирует прекурсор.

Термолиз растворенных в блок-сополимерах карбонилы металлов для получения наночастиц Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , и Co_2O_3 в ПС-ПММА изучен достаточно подробно [494–499]. Термолиз в растворе блок-сополимеров протекает быстрее, чем в растворах гомополимеров (ПС и ПММА). Размер и форма наночастиц, формируемых в ходе термолиза прекурсоров в блок-сополимерах ПС-блок-ПММА, близки к характеристикам, наблюдаемым при термолизе в растворе ПММА. То есть морфология частиц определяется не кинетикой их формирования, а взаимодействием с ближайшим окружением и присутствием активных стабилизирующих молекул, в данном случае – сегментов ПММА – одного из гомополимеров или части блок-сополимера.

Формирование нанокомпозитов в расплаве полимеров с добавкой высококипящего растворителя [500, 501] основано на разложении расплава при максимально высоких температурах, значительно превышающих температуру

распада прекурсора (для максимально быстрого и полного удаления из реакционной среды отщепляемого лиганда) и отличается тем, что в расплаве, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера (ПЭ, ПП, ПТФЭ и др.); при этом в отличие от твердофазного термолиза полимер деструктирует в меньшей степени. Имеющиеся в полимере пустоты (за счет флуктуации плотности) становятся доступными для локализации образующихся продуктов. В первую очередь это относится к межсферолитным неупорядоченным, более рыхлым областям органической матрицы, пространству между ламелями; центрам сферолитов, в которых из-за уменьшения свободного объема и возможного сшивания затрудняется сегментальное движение аморфной фазы.

Наночастицы на основе кобальта (металлический кобальт, оксиды кобальта, его сплавы типа CoFe) обладают высокими магнитными характеристиками по сравнению с другими магнитными материалами [502]. Учитывая невысокую стоимость (как правило, прекурсорами являются $\text{Co}(\text{AcAc})_2$, $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$), термолиз металлоорганических соединений кобальта в высококипящих органических растворителях (в минеральном (вакуумном) масле ВМ-6, октадеcene, гептадекане, тетралинс и т.п.) в присутствии сурфактантов (жирных кислот, длинноцепочечных аминов, фосфорорганических соединений) – удобный метод получения таких наноматериалов [503].

РФА анализ – наиболее эффективный метод установления структуры продуктов термолиза таких кобальтсодержащих соединений. На рис. 5.31 показаны пики решетки металлической фазы (очень слабые) двух оксидных фаз. Видно, что фазы CoO (пики $\{111\}$ и $\{200\}$), Co_3O_4 (фаза $\{220\}$) являются основными, средний размер частиц – 9.0 ± 0.8 нм [464].

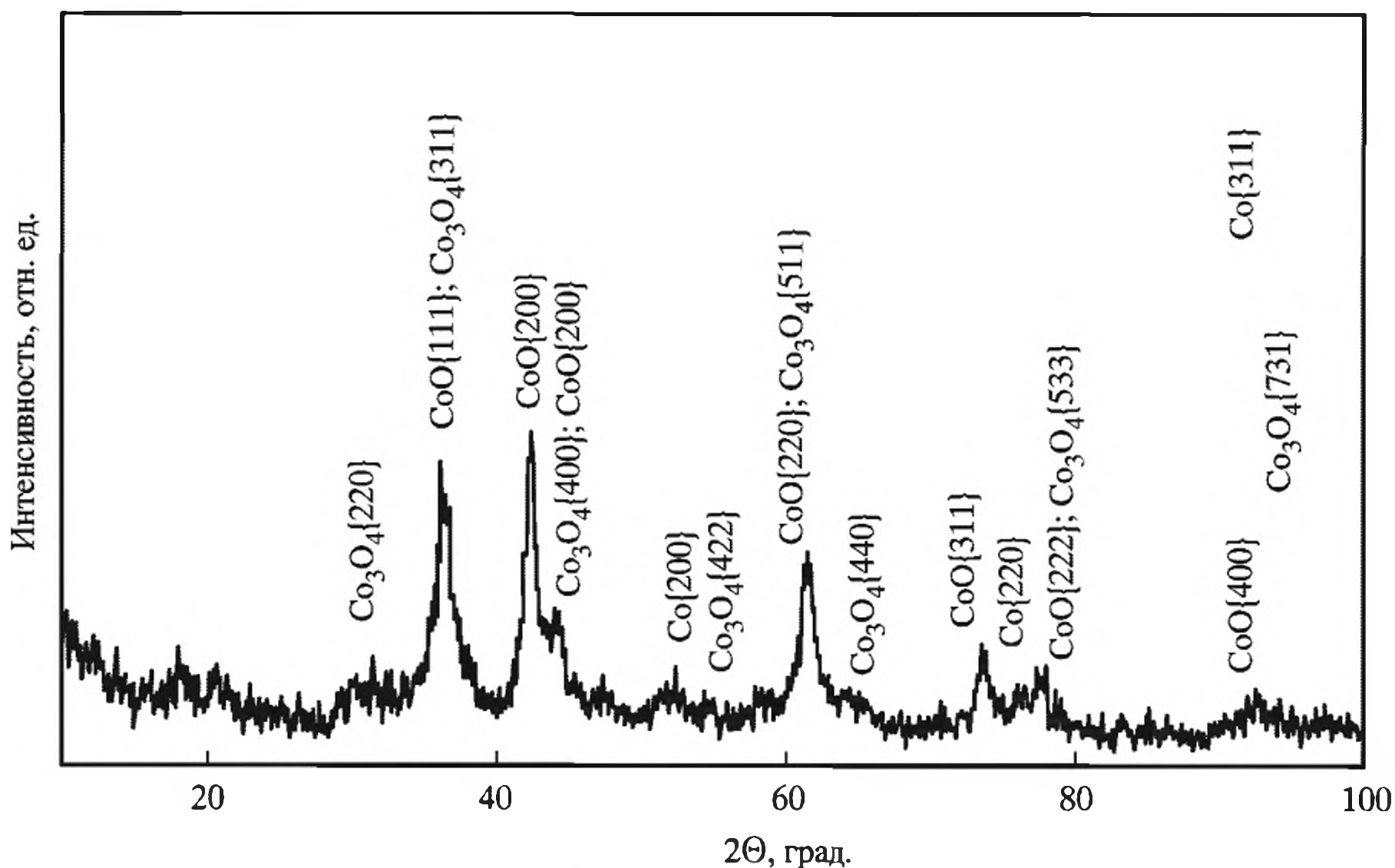


Рис. 5.31. Рентгенограмма кобальт-содержащих наночастиц с индексированными пиками CoO , Co_3O_4 и Co

Не исключено, что внедрение наночастиц в межмолекулярные полости матрицы из-за сильного их взаимодействия с полимером может приводить к разрушению части его кристаллической фазы и переходу в аморфное состояние. В таком материале не обнаруживается фаза металла, и его можно рассматривать как однофазный металлополимер. С использованием такой идеологии получены металлополимерные композиты: ПЭ–карбонил металла с кластерами железа размером 9–12 и 20–22 нм [504], $\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$ с размером частиц $\approx 2.5\text{--}3.0$ и 20 нм [501, 504]; композиты ПЭ с кластерами ZnO и ПЭ– CdS , имеющие средний размер наночастиц ZnO и CdS 4–10 нм [500, 505]. Образующиеся железосодержащие наночастицы находятся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре и являются многофазными образованиями ($\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) [501]. Согласно существующим представлениям, они имеют структуру типа “ядро” ($\alpha\text{-Fe}$), покрытое металлосодержащей оболочкой (Fe_3C , Fe_3O_4 , Fe_2O_3).

Термическое разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в органических растворителях сопровождается образованием интермедиатов – кластеров различного состава, таких как $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и др., поэтому в качестве прекурсора карбонила железа иногда используют трижелезододекакарбонил $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ вместо $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [506].

При разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (инертная атмосфера, 700 °С) в присутствии серы или селена образуются очень активные атомные кластеры, реагирующие при этих условиях с халькогенами с образованием FeS – слоистой гексагональной структуры, обладающей хорошими смазочными свойствами, или FeSe -тетрагональной кристаллической структуры. Показана их 1D структура ядро–оболочка, образующаяся в результате покрытия частиц полислоями углерода, формирующимся по реакции восстановления CO , катализируемой FeS или FeSe (реакция $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) [317].

Термическое разложение железокарбониллов $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$ в имидазолиевых солях с N-алкильными длинноцепочечными углеводородными заместителями – ионными жидкостями как растворителями – приводит к формированию наночастиц карбида железа с размерами от 2 до 15 нм [506].

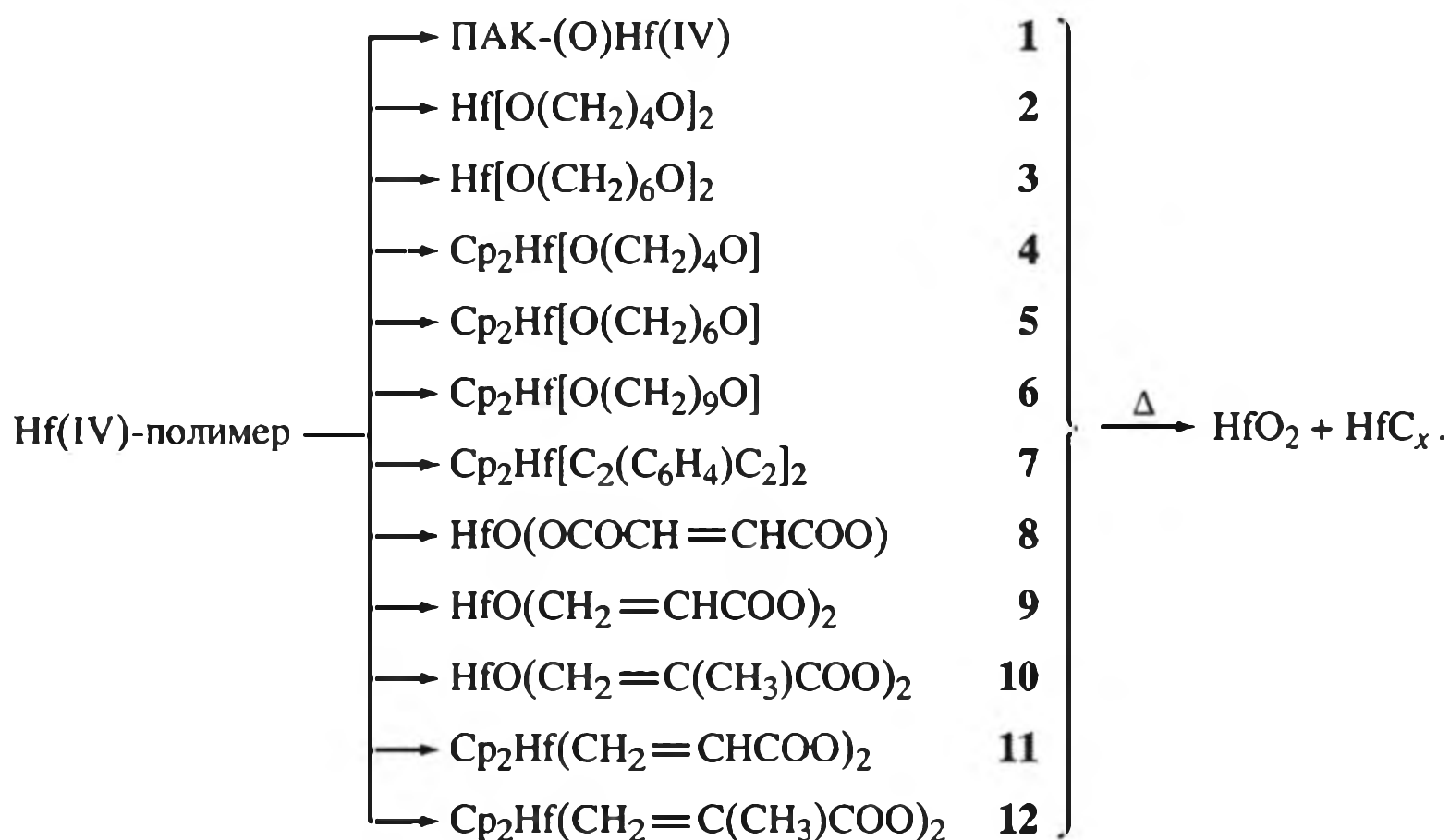
Таким образом, термолиз карбониллов металлов в полимерных матрицах – разнообразный и контролируемый подход для получения нанокомпозитов, обладающих комплексом полезных свойств.

5.6.8. Сопоставление твердофазного термолиза некоторых типов металлополимеров

Уместно напомнить, что в настоящее время существуют три основные способа получения металлосодержащих полимеров [367], являющиеся источником полимер-опосредованного синтеза наночастиц: 1) взаимодействие соединений металлов с линейными функционализированными полимерами (так называемые реакции полимераналогичных превращений); 2) металлополимеры, получаемые поликонденсацией соответствующих прекурсоров; 3) недавно развитый метод – полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров [367]. Термолиз в каждом из перечисленных способов происходит по-разному.

Сопоставление термолита различных типов металлополимеров представляет значительные трудности из-за неодинаковых условий синтеза, термолита и анализа соответствующих продуктов. Влияние типа металлополимеров и обрамляющих лигандов прослежено на примере гафнийсодержащих полимеров, полученных полимераналогичными превращениями ПАК (1), конденсационными методами (взаимодействием соединений гафния с диолами (2–6), из металлоорганических полимеров – конденсация циклопентадиенильных (Ср) соединений гафния с *n*-диэтинилбензолом (7), полимеризацией гафнийсодержащих мономеров (8–12) [507–509].

Изотермический термолит сопоставлен при трех характерных температурах: 643 К (60–300 мин) – средняя температура разложения, при которой незначительна роль вторичных процессов превращения (пиролиз продуктов разложения); 873 К (150–200 мин) – средняя температура начальных этапов пиролиза органических продуктов превращения и 1273 К (~150 мин) – температура интенсивного пиролиза органических продуктов. Общая схема контролируемого термолита исследованных полимеров может быть представлена в виде



Для этих композитов характерно различие в атомном соотношении [H]:[O], охватывающее достаточно обширную область:

$$14 \text{ (6)} > 11.0 \text{ (5)} > 6.0 \text{ (3)} > 5 \text{ (12)} > 4.0 \text{ (2, 11)} > 1.2 \text{ (9)} > 0.4 \text{ (8)}.$$

Типичные закономерности термолита 1–12 сводятся к следующему. Кинетика газовыделения из всех исследуемых образцов единообразна (рис. 5.32): наблюдается монотонное падение скорости с увеличением времени термолита при постоянной температуре, а увеличение температуры разложения при близких временах превращения приводит к нелинейному возрастанию уровня газовыделения и потери массы. Основным газообразным продуктом при термолите карбоксилатных Hf-содержащих полимеров (8, 9, 11) при 643 К является CO₂, а для 11 – пары циклопентадиена. Повышение температуры термолита (873–1273 К) приводит к значительному выделению H₂, а для

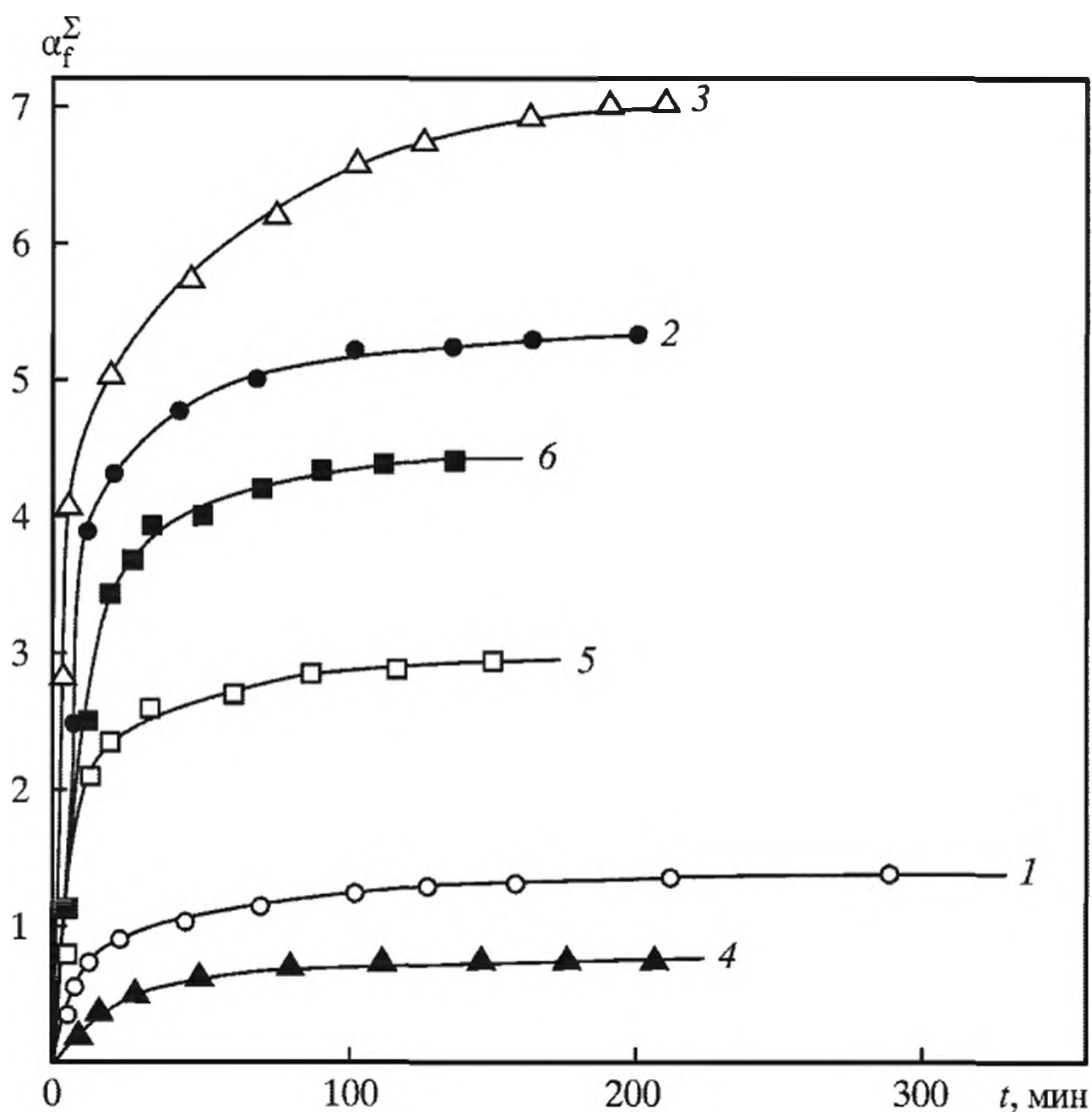


Рис. 5.32. Кинетика газовыделения при термоллизе дициклопентадиенилгфний диметакрилата. Температура, К: 1 – 643; 2 – 873; 3 – 1273; 4 – 643; 5 – 873; 6 – 1273

Hf-диоловых полимеров уже при 643 К наблюдается широкий спектр соответствующих диолов и их безкислородных фрагментов. Потеря массы образцами в конце превращения, как правило, ниже той, которую можно ожидать при их разложении до HfO_2 или HfC . Из этого ряда лишь в случае HfO-фумарата потеря массы при 873 и 1273 К близка к потере массы при разложении до HfC : наряду с кристаллическими фазами HfO_2 формируется фаза HfC , но не образуется металлического гфния (табл. 5.13). Содержание карбида гфния в композите и кристаллическое совершенство продуктов зависят от лигандного окружения (типа бифункционального лиганда, используемого для получения полимера), состава полимера и условий его термоллиза. При относительно низких температурах ($\leq 643 - \sim 873$ К) продукты превращения рентгеноаморфны; повышение температуры способствует их кристаллизации. В свете термодинамического анализа системы Hf–C–O–H [510, 511] представляется неожиданным, что хорошо закристаллизованная фаза HfC наблюдалась лишь в случае термоллиза $\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2$, для которого атомное отношение $[\text{H}]:[\text{O}]$ минимально (0.4). Возможно, термоллиз в этом случае протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Для термодинамически равновесной системы $\text{HfC}_x\text{O}_y\text{H}_z$ переход $\text{HfO}_2(\text{тв.}) \rightarrow \text{HfC}(\text{тв.})$ наблюдается при 1973–2023 К [507]. В реальных же условиях начало такого превращения происходит с участием формирующихся высокоресакционных энергонасыщенных наноразмерных частиц с повышенным теплосодержанием, и реагирующая система далека от равновесной.

Таблица 5.13. Влияние температуры на фазовый состав твердофазных продуктов термолиза Hf-содержащих полимеров [507]

Полимер	Фазовый состав		
	643 К	873 К	1273 К
2	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$	$m\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
3	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2$	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2^* + \text{HfC}^*$
5	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2^* + \text{HfC}^*$	$m\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
6	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2^* + \text{HfC}^*$	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2^* + \text{HfC}^*$
8	Аморфный + + $t\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$	Аморфный + $\text{HfC} + t\text{-HfO}_2^*$	$m\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
9	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
11	Аморфный	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
12	Аморфный	Аморфный	$m\text{-HfO}_2 + t\text{-HfO}_2 + \text{HfC}^*$
<p>* Сильно разупорядоченные фазы. Примечание. m-, t- – моноклинные и тетрагональные сингонии соответственно.</p>			

Это приводит к смещению области перехода $\text{HfO}_2(\text{тв.}) \rightarrow \text{HfC}(\text{тв.})$ к более низким температурам – вплоть до 873–1273 К (см. табл. 5.13) практически для всех типов металлополимеров.

Таким образом, в зависимости от природы лиганда и условий термолиза возможно несколько сценариев консервации наноразмерных частиц, основные из которых связаны либо с деструкцией и последующей карбонизацией лиганда или смеси прекурсора с полимером при высоких температурах, либо с его каталитическим превращением, стимулируемым возникающими в ходе распада металлокластерами. В целом все они относятся к саморегулируемым процессам [512].

Изучение термических превращений металлопрекурсоров в твердой фазе представляет собой интенсивно развивающуюся область исследований. С одной стороны, характер таких взаимодействий в большинстве случаев подобен пиролизу в высокотемпературных жидких средах [413] и его можно рассматривать как псевдогомогенный. С другой – проявляются особенности реакций, характерные для твердого тела, что выражается во влиянии топохимии и дефектов кристаллической решетки на скорость превращений.

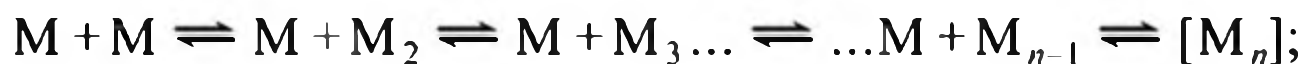
5.7. Компьютерное моделирование кинетики формирования наночастиц в ходе твердофазного термолиза

При всей сложности комплекса многостадийных физико-химических превращений твердофазного термолиза [513] можно выделить три его основные макроскопические стадии:

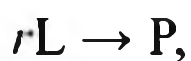
термический распад металлосодержащего фрагмента:



кластерообразование и рост наночастиц:



полимеризация деме­тал­ли­зи­ро­ван­но­го по­ли­мер­но­го ли­ган­да:



где M – металл; M^* – атом металла или металлосодержащая молекула; L – полимерный лиганд; P – продукт полимеризации или деструкции лиганда.

Спектр экспериментальных данных концентрируется в основном вокруг конечных характеристик термолиза (размеры и распределение наночастиц по размерам и матричному пространству, физические и химические свойства полученных матриц и т.п.). В то же время отсутствуют исследования, связанные с изменениями этих параметров в ходе процесса термического превращения.

Считается [513], что альтернативным и более продуктивным подходом является изучение кинетики процессов превращения методами компьютерного моделирования. В последние годы интенсивно развиваются различные варианты решения такого рода задач [513, 514–516], позволяющих проследить динамику формирования кластеров в матрице при твердофазном термолизе, временной рост частиц и их топохимическое поведение в полимерной среде.

Построение модели сводится к следующему. Кинетика зарождения и роста частиц проводится в рамках модели диффузионно-контролируемой агрегации комбинированными методами прогонки и Монте-Карло. В качестве основы кинетических моделей рассматриваются полимерные среды разной структурной формы: изотропная (глобулярная) и анизотропные (слоевая и фибриллярная). Источником агрегируемых частиц являются продукты термического распада металлосодержащих групп полимерной цепи – моноатомные частицы металла или его оксида. Среда, в которой происходят превращения (движение и рост кластерообразующих частиц), представляется в виде трехмерной решетки, состоящей из $L^3 = 50 \times 50 \times 50$ нм кубических ячеек – реакционных групп ($1.25 \cdot 10^5$ реакционных центров). Размер ячейки ($a = 10^{-9}$ – 10^{-8} м) варьируется и определяется размером характерного фрагмента регулярной полимерной цепи, включающего одну распадающуюся металлосодержащую группу. Определяющими алгоритмами модели являются:

а) распад металлосодержащих групп с образованием моноатомных частиц металла (или его оксида) со скоростью $W_J = kC = C_0 A \exp[-E_{aJ}/(RT)]$, где C и C_0 – соответственно текущее и начальное количество реакционных центров полимера ($C_0 = 1.25 \cdot 10^5$ одноатомных центров); E_{aJ} , A и T – варьируемые параметры, соответственно энергия активации, предэкспоненциальный множитель и температура эксперимента; учитывается определенная (варьируемая) вероятность катализа распада реакционных центров диффундирующими частицами;

б) твердофазная активированная диффузия моноатомных частиц металла (или оксида металла) с образованием многоатомных кластерных частиц со скоростью диффузии $W_{D,N} = D_N C^* = C^* D_1 \cdot N^{-1/3}$, где $C^* = C/a$ – текущее количество реакционных центров, отнесенное к ячейке размером a ; N – размер N -атомного кластера; $D_1 = D_0 \exp[-E_{aD}/(RT)]$ – коэффициент диффузии одноатомной частицы, E_{aD} и $D_0 = \nu \exp(\Delta S/R)$ – варьируемые параметры,

соответственно энергия активации и энтропийный фактор ($\nu \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Как отмечалось выше, предполагается невозможность сосуществования в одной ячейке двух или более отдельных частиц (они моментально сливаются в единый кластер);

в) учет диссоциации кластеров по реакции $[M_n] \rightarrow [M_{n-1}] + M$ с образованием моноатомных частиц со скоростью $W_N = A_N C_N$, где $A_N = A_{0N} N \exp[-E_{aN}/(RT)]$ зависит от размера кластера N и уменьшается с его ростом; C_N – текущая концентрация кластерной частицы с размером N ; E_{aN} и A_N – энергия активации N -го кластера и предэкспоненциальный множитель ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$) соответственно; считается, что моноатомные частицы могут перемещаться в соседние ячейки;

г) визуализация процесса образования кластерных частиц. В конце эксперимента приводятся результаты следующих зависимостей: $[\ln(C + 1)/\ln(C_{\max} + 1), t, N]$ – временная зависимость распределения кластеров по размерам, где C_{\max} – максимальное количество кластеров в момент времени t ; $J(N)$ – распределение кластеров по размерам, где J – количество N -размерного кластера; кинетика накопления заданного N -ого кластера.

Типичная картина распределения кластеров по размерам с глобулярной структурой полимерной среды [513, 516] представлена на рис. 5.33. Время численного эксперимента $t_\Sigma = Z t_{\text{пол}}$, где $t_{\text{пол}} = -k^{-1} \ln(C/C_0)$ – время распада 95,5% металлосодержащих групп полимера, Z – относительное (варьируемое) время формирования кластеров ($Z \geq 1$). В качестве базовых кинетических параметров использовали значения $C_0 = 5 \cdot 10^{26} \text{ частица/м}^3$ (для полимера с плотностью 1.5 г/см^3 , фрагмент цепи которого содержит одну реакционную группу в ячейке с $a = 10^{-9} \text{ м}$); $E_{aJ} = 167 \text{ кДж/моль}$; $A_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$; $E_{aN} = E_{a,\infty} - 2(E_{a,\infty} - E_{a,2})/N$; $E_{a,\infty} = 420 \text{ кДж/моль}$ (энергия активации распада “массивного” кластера, $E_{a,\infty} = E_{\text{sub}}$ – энергия сублимации металла или его соединений), $E_{a,2} = 170 \text{ кДж/моль}$ (энергия диссоциации двухчастичного кластера).

Результаты компьютерного эксперимента по моделированию формирования наночастиц в ходе твердофазного термического распада металлосодержащих мономеров и полимеров с разной структурной организацией позволяют говорить о некоторых общих закономерностях.

Для изотропных полимерных сред увеличение времени формирования кластеров приводит к эволюции спектра распределения частиц по размерам: при постоянных параметрах превращения по мере возрастания Z происходит смещение максимума распределения $J_{\max}(N)$ в сторону больших значений N от $N \approx 80$ при $Z = 2$ до $N \approx 160$ при $Z = 10$ с одновременным уменьшением значений J_{\max} (здесь J – количество N -размерного кластера). При этом формирование отдельных кластеров представляет собой последовательно-параллельный процесс. Например, за время эксперимента $t_\Sigma = 228 \text{ с}$ ($Z = 5$) выход кластеров с $N \approx 2$ и 65 проходит через максимум, в то время как для $N \approx 125$ и 185 их количество возрастает с выходом на стационарное состояние, а кластеры меньшего размера ($1 \leq N \leq 4$; $35 \leq N \leq 39$) не исчезают и их число выходит на стационарное значение, что, по-видимому, является следствием диссоциации более крупных кластеров.

Возрастание времени счета приводит, во-первых, к смещению спектра распределения $J(N)$ в сторону больших значений N и уже при $Z = 100$ средняя величина N -размерного кластера достигает ≈ 1500 , что может соответство-

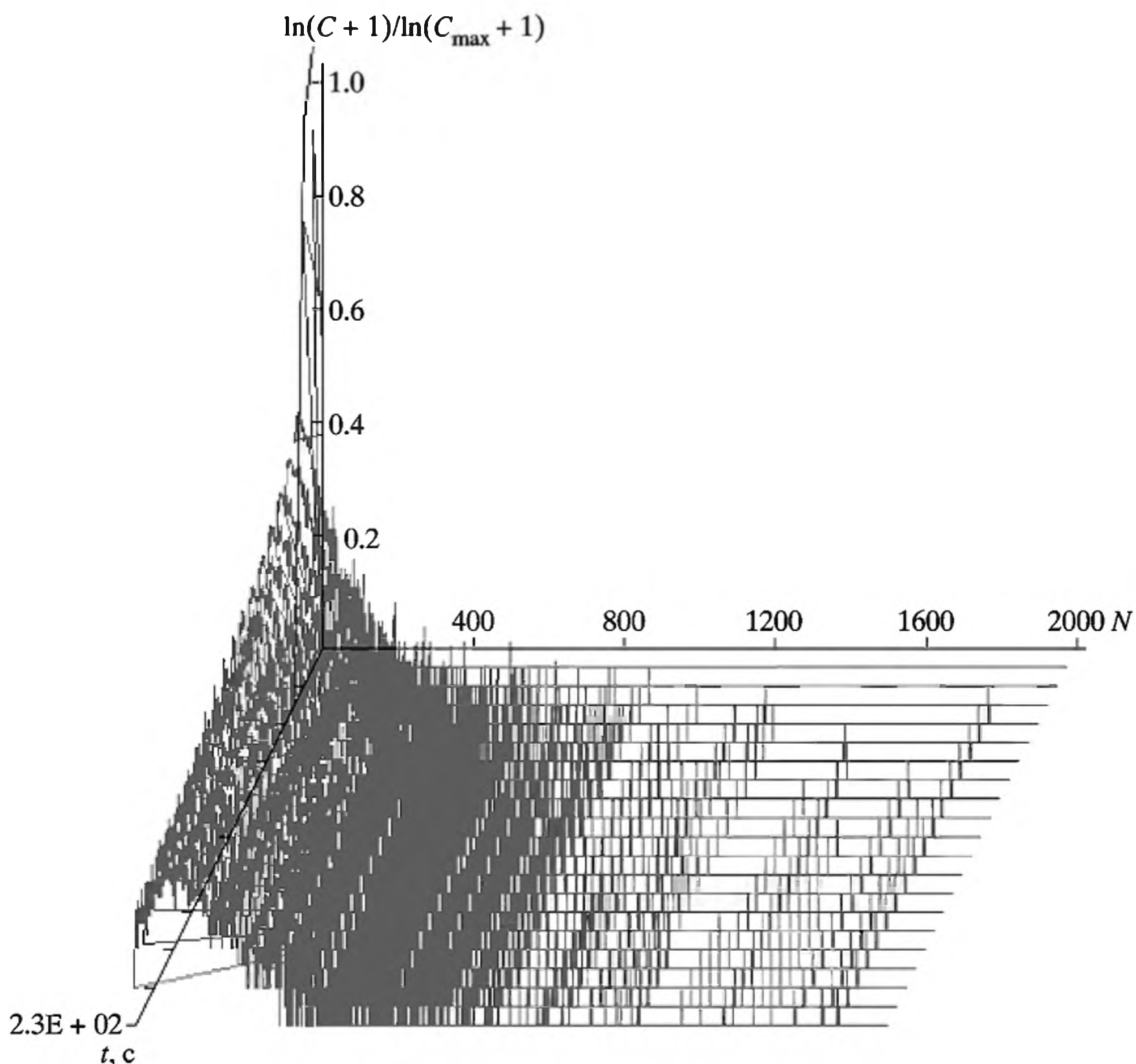


Рис. 5.33. Распределение кластеров по размерам в ходе эксперимента (*gl*-структура)

Условия эксперимента: $T = 653 \text{ K}$; $R = 5$; $W_{D,N} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ частица} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $W_J = 2.2 \cdot 10^{25} \text{ частица} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $W_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ частица} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $W_{\infty} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ частица} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

вать сферическому кластеру размером $\approx 4.1\text{--}4.2 \text{ нм}$. Во-вторых, наблюдается упрощение спектра распределения $J(N)$: из полимодального распределения, характерного для малых значений Z , уже при $Z = 100$ оно эволюционирует в бимодальное с максимумами при $N \approx 540\text{--}550$ и ≈ 1540 . Предполагается, что дальнейшее увеличение времени компьютерного эксперимента ($Z \gg 100$) может привести к формированию унимодального распределения частиц по размерам с существенно большим средним размером.

Рассмотренные результаты по моделированию кинетики формирования металлсодержащих кластеров при термолизе металлсодержащих групп полимерных сред с разной структурной организацией [513, 516] показывают, что в ходе компьютерного эксперимента наблюдается рост нанокластеров, которые могут достигать большого размера, рассмотренные модели являются работоспособными и могут быть расширены для моделирования новых объектов.

Заключение

Из всех физических факторов (тепло, различного типа излучения, механические воздействия и т.д.), влияющих на химическое вещество, наибольшее значение при синтезе нанокомпозитов приобрели процессы, связанные с воздействием тепла (термолиз). Термолиз металлополимеров и их прекурсоров предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов нанокомпозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас. % коллоидных частиц металла. Исследователь может сначала подвергнуть термолизу прекурсор, затем смешать его с заранее подготовленной полимерной матрицей (*ex situ* процесс) или же осуществить совместный термолиз подготовленной в определенных соотношениях смеси (*in situ* процесс). В кинетическом плане полимер-опосредованный синтез наночастиц является сопряженным, двухстадийным процессом, связанным с многоканальными превращениями металлосодержащего прекурсора и индуцирующим эволюцию высокомолекулярного компонента: деполимеризацию, сшивание, деструкцию, многие из которых катализируются формируемыми металлокластерами [28]. При этом свободная энергия, высвобождающаяся при термолизе, больше свободной энергии, поглощаемой при получении металлополимеров, что используется для осуществления других, сопряженных с ними процессов. Применительно к твердофазным реакциям термолиза в качестве индуцирующих могут быть превращения, протекающие в области структурных неоднородностей твердого тела (дефекты, дислокации). Сопряженные процессы – одно из приближений к самоорганизации, т.е. к процессам с обратной связью [512]. Самоорганизованное образование наночастиц типа ядро–оболочка в ходе термолиза прекурсоров – одно из уникальных явлений новой интенсивно развивающейся области супрамолекулярной химии – химии соединений больших нанометровых размеров [517, 518]. Супрамолекулы – олигомолекулярные частицы, возникающие в результате межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов и формирующие сложные конструкции определенной архитектоники по принципу молекулярного распознавания. Организация таких супрамолекул основана на не связанных ковалентными силами взаимодействиях – с участием водородных связей, электростатических и ван-дер-ваальсовых сил.

В данной главе мы ограничились областью органических матриц. За ее рамками практически остались достаточно обширные проблемы, связанные с термическим синтезом неорганических матриц, внедрением в них металлосодержащих кластеров и получением металлокерамик методами термолиза. Самостоятельное значение имеют прекурсоры и продукты термолиза, например как добавки для улучшения традиционных полимеров [519].

Литература

1. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991.
2. Koltypin Y., Perkash N., Gedanken A. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2975.
3. Li X., Tian S.J., Ping Y., Kim D.H., Knoll W. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 9393.
4. Prashant V. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7729.

5. Duan X.F., Lieber C.M. // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 298.
6. Morales A.M., Lieber C.M. // *Science*. 1998. Vol. 270. P. 208.
7. Wang Z.Q., Liu X.D., Gong J.F., Huang H.B., Gu S.L., Yang S.G. // *Cryst. Growth. Des.* 2008. Vol. 8. P. 3911.
8. Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лозовская Е.В. // *Высокомол. соедин. А.* 2001. Т. 43. С. 1.
9. Карпачева Г.П., Багдасарова К.А., Бондаренко Г.Н., Земцов Л.М., Муратов Д.Г., Перов Н.С. // *Высокомол. соедин. А.* 2009. Т. 51. С. 2037.
10. Помогайло А.Д. // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. С. 726.
11. Warner J.H. // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 784.
12. Zhang H., Wang D.Y., Yang B., Helmuth M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 10171.
13. Rotello V. *Nanoparticles: Building blocks for nanotechnology (nanostructure science and technology)*. Berlin: Springer, 2003.
14. Heilmann A. *Polymer film with embedded metal nanoparticles*. Berlin: Springer, 2002.
15. *Nanocomposite science and technology* / Eds P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
16. Gu A.J., Liang G.Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89. P. 3954.
17. Pourmortazavi S.M., Kohsari I., Teimouri M.B., Hajimirsadeghi S.S. // *Mater. Let.* 2007. Vol. 61. P. 4670.
18. Грасси Н. *Химия процессов деструкции полимеров*. М.: ИЛ, 1959.
19. Themistou E., Kanari A., Patrickios C.S. // *J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem.* 2007. Vol. 45. P. 5811.
20. Kim S.H., Nederberg F., Zhang L., Wade C.G., Waymouth R.M., Hedric J.L. // *Nano Let.* 2008. Vol. 8. P. 294.
21. *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications* / Ed. by J.D. Menczel, R.B. Prime. Hoboken; N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2009.
22. Greil P. // *Adv. Eng. Mater.* 2000. Vol. 2. P. 339.
23. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P., Viele P., Aldinger F. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 289.
24. Duperrier S., Gervais C., Bernard S., Cornu D., Babboneau F., Balan C., Miele P. // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. P. 1018.
25. Просанов Ю., Матвиенко Ф.Ф. // *Физика твердого тела*. 2011. Т.53. С. 824.
26. Kuznetsova V.N., Malkin M.G. // *J. Appl. Spectr.* 2000. Vol. 67. P. 762.
27. Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S. *Synthesis and polymerization metal-containing monomers*. Boca Raton: CRC Press, 1994.
28. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // *Рос. хим. журн.* 2009. Т. 53. С. 140.
29. Штейнберг А.С. *Быстрые реакции в энергоемких системах: Высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ*. М.: Физматлит, 2006.
30. Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука, 1987.
31. Cordero T., Rodriguez-Maroto J.M., Rodriguez-Miraso J., Rodriguez J.J. // *Thermochim. Acta*. 1990. Vol. 164. P. 135.
32. Gu A.Q., Yu Z.L., Li Y.B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 114. P. 911.
33. Kaya I., Solguntekin A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113. P. 1994.
34. Yao F., Wu Q., Zhou D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 114. P. 834.
35. Malek J. // *Thermochim. Acta*. 2000. Vol. 355. P. 239.
36. Pehlivan H., Özmihci F., Tihminlioglu T., Balcöse D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 90. P. 3069.

37. *Ismail H., Mohamad Z., Bakar A.A.* // Polym.-Plastics. Technol. Eng. 2003. Vol. 42. P. 81
38. *Kim H.S., Yang H.S., Kim H.J., Park H.J.* // J. Therm. Anal. Cal. 2004. Vol. 76. P. 395.
39. *Turmanova S.Ch., Genieva S.D., Dimitrova A.S., Vlaev L.T.* // Express Polym. Let. 2008. Vol. 2. P. 133.
40. *Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., Choudhary V.* // Express Polym. Let. 2007. Vol. 1. P. 208.
41. *Roy P.K., Surekha P., Raman R., Choudhary V.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 99. P. 236.
42. *Ozturk O.F., Koze D.A., Ay A.N., Zumreoglu-Karan B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 98. P. 490.
43. *Dogan F., Ozturk O.F., Yurekli M., Ay A.N., Koze D.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 106. P. 1129.
44. *Tannenbaum R., King S., Lecy J., Tirrell M., Potts L.* // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 4507.
45. *Yao F., Wu Q., Zhou D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 114. P. 834.
46. *Opfermann J.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. Vol. 60. P. 641.
47. *Opfermann J., Kaisersberger E., Flammersheim H.J.* // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 391. P. 119.
48. *Zaikov G.E.* Degradation and stabilization of polymers. N.Y.: Nova Sci. Publ., 1999.
49. *Заиков Г.Е.* // Сорос. образоват. журн. 2000. № 12. С. 48.
50. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии: Справочное пособие. М.: Изд-во стандартов, 1986.
51. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987.
52. *Kubota N., Serizawa C.* // Propellants Explos. Pyrotech. 1987. Vol. 12. P. 145.
53. *Kuwahara T., Matsuo S., Shinozaki N.* // Propellants Explos. Pyrotech. 1997. Vol. 22. P. 198.
54. *Gomez A., Yilmaz A.G., Pekel F.* // Propellants Explos. Pyrotech. 1999. Vol. 24. P. 65.
55. *Koch E.-C., Dochnahl A.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2000. Vol. 25. P. 37.
56. *Cudzilo S., Trzcilski A.W.* // Pol. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 26. P. 25.
57. *Huczko A., Lange H., Chojecki G., Cudzilo S., Zhu Y.Q., Kroto H.W., Walton D.R.M.* // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 2519.
58. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1958.
59. *Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И.* Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989.
60. *Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 621.
61. *Дельмон Е.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
62. *Paulik J., Paulik F.* // Therm. Acta. 1986. Vol. 100. P. 23.
63. *Haines P.J.* Thermal methods of analysis. Glasgow: Blackie, 1995.
64. *Pol S.V., Pol V.S., Gedanken A.* // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10. P. 4467.
65. *Sun J.Q., Shen X.P., Guo L.J., Chen K.M., Liu Q.* // Phys. E. Low Dimens. Syst. Nanostr. 2009. Vol. 41. P. 1527.
66. *Sun J.Q., Shen X.P., Chen K.M., Liu Q., Liu W.* // Solid. State. Com. 2008. Vol. 147. P. 501.
67. *Bowtell M.* // Adhes. Age. 1997. Vol. 40. P. 62.
68. *Shveikin G.P., Nikolaenko I.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. Vol. 43. P. 553.
69. *Antolini F., Ghezelbash A., Esposito C., Trave E., Tapfer L., Korgel B.A.* // Mater. Let. 2006. Vol. 60. P. 1095.
70. *Cudzilo S., Bystrzejewski M., Lange H., Huczko A.* // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1778.

71. Hulicova D., Hosoi K., Kuroda S., Oya A. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1246.
72. Delaunay J., Hayashi T., Tomita M., Hirono S., Umemura S. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 3427.
73. Corbierre M.K., Beerens J., Lennox R.B. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 5774.
74. Johnson B.F.G., Sanderson K.M., Shephard D.S., Ozkaya D., Zhou W.Z., Ahmed H., Thomas M.D.R., Gladden L., Mantle M. // Chem. Com. 2000. P. 1317.
75. Tikhonov N.A., Arkhangelsky I.V., Belyaev S.S., Matveev A.T. // Thermochim. Acta. 2009. Vol. 486. P. 66.
76. Belyaev S.S., Arkhangelsky I.V., Makarenko I.V. // Thermochim. Acta. 2010. Vol. 507–508. P. 9.
77. Просанов И.Ю., Матвиенко А.А. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. С. 2056.
78. Joden S. // J. Chem. Chem. Eng. 2009. Vol. 3, N 10. P. 7.
79. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Высокомогл. соедин. А. 2006. Т. 48. С. 977.
80. Кожитов Л.В., Костинова А.В., Козлов В.В., Хурса В.И. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2011. № 3. С. 48.
81. Kozhitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M. // Ph. J. Nanoelectronic Optoelectronics. 2012. N 7. P. 419.
82. Kang Y.C., Park S.B., Lenggoro I.W., Okuyama K. // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. P. 2611.
83. Lenggoro I.W., Hata T., Iskandar F. // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. P. 733.
84. Lacson J. Inorganic zinc chemicals: Chemical economics handbook [electron. rel.]. Menlo Park CA, USA: SRI Intern., 2000.
85. Liedekerke M.D. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6-th ed. [electron. rel.]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001.
86. Pacholski C., Kornowski A., Weller H. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2002. Vol. 41. P. 1188.
87. Drexler K.E. // Sci. Amer. 2001. Vol. 74. P. 74.
88. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. // Mater. Today. 2007. Vol. 10. № 5. P. 40.
89. Peatron S.J., Norton D.P. // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 293.
90. Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 838.
91. Creene L.E., Law W., Goldberger J. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2003. Vol. 42. P. 3031.
92. Hsueh T.-J., Hsu C.-L. // Sens. Actuators. B. Chem. 2008. Vol. 131. P. 572.
93. Khan A., Kordesch M.E. // Physica. E. 2006. Vol. 33. P. 88.
94. Kammler H.K., Mädler L., Pratsinis S.E. // Chem., Eng. Technol. 2001. Vol. 24. P. 583.
95. Athanassiou E.K., Grass R.N., Stark W.J. // Nanotechnol. 2006. Vol. 17. P. 1668.
96. Swihart M.T. // Curr. Opin. Colloid. Interf. Sci. 2003. Vol. 8. P. 127.
97. Tani T., Madler L., Pratsinis S.E. // J. Nanoparticle Research. 2002. Vol. 4. P. 337.
98. Riedel R., Gurlo A., Ionescu E. // Chem. Unserer Zeit. 2010. Vol. 44. P. 208.
99. Pang J.B., Stuecker J.N., Jiang Y.B., Bhakta A.J., Branson E.D., Li P., Cesarano J., Sutton D., Calvert P., Brinker C.J. // Small. 2008. Vol. 4. P. 982.
100. Reuge N., Caussat B., Joffin N., Dexpert-ghys J., Verelst M., Dexpert H. // AIChE. 2008. Vol. 54. P. 394.
101. Jung D.S., Park S.B., Kang Y.C. // Korean J. Chem. Eng. 2010. Vol. 27(6). P. 1621.
102. Lin J.-C., Gentry J.W. // J. Aerosol Sci. 2000. Vol. 31 (Supl.1). P. 797.
103. Reuge N., Caussat B. // Comput. Chem. Eng. 2007. Vol. 31. P. 1088.
104. Sohn J.R., Kang Y.C., Park H.D. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41. P. 3006.
105. Roh H.S., Kang Y.C., Park H.D., Park S.B. // Appl. Phys. A. 2003. Vol. 76. P. 241.
106. Lenggoro I.W., Itoh Y., Okuyama K., Kim T.O. // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19(12). P. 3534.

107. Wang W.-N., Purwanto A., Okuyama K. // Handbook of atomization and sprays / Ed. N. Ashgriz. Springer Sci. Bus. Media, LLC, 2011.
108. Kang Y.C., Chung Y.S., Park S.B. // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82(8). P. 2056.
109. Okuyama K., Lenggoro I.W. // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58 (3–6). P. 537.
110. Wang W.-N., Lenggoro I.W., Terashi Y., Kim T.O., Okuyama K. // Mat. Sci. Eng. B. 2005. Vol. 123(3). P. 194.
111. Kang Y.C., Park S.B. // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35 (7). P. 1143.
112. Wang W.-N., Lenggoro I.W., Terashi Y., Wang Y.C., Okuyama K. // J. Mater. Res. 2005. Vol. 20 (10). P. 2873.
113. Lenggoro I.W., Itoh Y., Iida N., Okuyama K. // Mater. Res. Bull. 2003. Vol. 38(14). P. 1819.
114. Luechinger N.A., Athanassiou E.K., Stark W.J. // Nanotechnol. 2008. Vol. 19. P. 445201.
115. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
116. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. Vol. 29. P. 39.
117. Singh G., Pandey D.K. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. Vol. 28, N 5. P. 231.
118. Singh G., Felix S.P. // Combust. Flame. 2003. Vol. 132. P. 422.
119. Stefanescu M., Sasca V., Birzescu M. // J. Therm. Anal. Cal. 2003. Vol. 72. P. 515.
120. Birzescu M., Niculescu M., Dumitru R., Budrugeac P., Segal E. // J. Therm. Anal. Cal. 2008. Vol. 94. 1. P. 297.
121. Strydom C.A., Vuuren C.P.J. // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32. P. 157.
122. Han M., Shi N.-E., Zhang W.-L., Li B.-J., Sun J.-H., Chen K.-J., Zhu J.-M., Wang X., Xu Z. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 1615.
123. El-Sayed M.A. // Acc. Chem. Res. 2001. Vol. 34. P. 257.
124. Wang Z.L., Song J.H. // Science. 2006. Vol. 312. P. 242.
125. Zho H.P., Zhang Y.W., Mai H.X., Sun X., Liu Q., Song W.G., Yan C.H. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 3380.
126. Joffin N. // J. Lumin. 2005. Vol. 113. P. 249.
127. Joffin N., Gaillier B., Dexpert-Ghys J., Verelst M., Baret G., Garsia A., Guillot P., Gali G., Mauricot R., Schamm S. // J. Phys. D. 2005. Vol. 38. P. 3261.
128. Rishikeshi S.N., Joshi S.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 109. P. 1473.
129. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. // Science. 2001. Vol. 291. P. 1047.
130. Deng Z.X., Wang C., Sun X.M., Li Y.D. // Inorg.Chem. 2002. Vol. 41. P. 869.
131. Chen Z., Gao L. // Mater. Res. Bull. 2007. Vol. 42. P. 1657.
132. O'Connell C.A., Dollimore D.J. // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 357–358. P. 79.
133. Reichmuth G., Dubler E. // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 85. P. 485.
134. Sasikala R., Kulshreshtha S.K. // J. Therm. Anal. Cal. 2004. Vol. 78. P. 723.
135. Malik A.-S., Duncan M.J., Bruce P.G. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2123.
136. Frost R.L., Martens W., Adebajo M.O. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. Vol. 81. P. 351.
137. Valor A., Reguera E., Torres- Garcia E., Mendoza S., Sanchez-Sinencio F. // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 389. P. 133.
138. Valor A., Reguera E., Sanchez-Sinencio F. // Powder Diffraction. 2002. Vol. 17. P. 13.
139. Yu W.Y., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L. // Chem. Comm. 2004. Vol. 20. P. 2306.
140. Wang H., Jiao X., Chen D. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 18793.
141. Park J., Kang E., Son S.U., Park H.M., Lee M.K., Kim J., Kim K.-W., Noh H.-J., Park J.-H., Bae C.-J., Park J.-G., Hyeon T. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 429.
142. Goto Y., Taniguchi K., Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 4156.

143. *Randhawa B.S., Dosanjh H.S., Kumar N.* // J. Therm. Anal. Cal. 2009. Vol. 95(1). P. 75.
144. *Randhawa B.S., Sweety K.J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. Vol. 247. P. 513.
145. *Randhawa B.S., Kaur M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 261. P. 569.
146. *Randhawa B.S., Kaur M.* // ICAME 2007 / Eds N.S. Gajbhiye, S.K. Date. doi: 10.1007/978-3-540-78696-2_184 329
147. *Розенберг А.С., Александрова Е.И.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. № 1. С. 72.
148. *Розенберг А.С., Чуканов Н.В.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. № 2. С. 350.
149. *Розенберг А.С., Степанов В.Р.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. № 2. С. 1406.
150. *Розенберг А.С.* Формирование высокодисперсных частиц в гетерогенных реакциях: Дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка, 1997.
151. *Davidovich S.V., Vecher A.A., Gusev E.A.* // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 89. P. 383.
152. *Fedorova I.V., Shurov V.A., Fedorov A.A., Gaisinovich M.S.* // Zh. Prikl. Khim. 1992. Vol. 65. P. 736.
153. *Arkhangel'skii I.V., Komissarova L.N., Gorski A., Kras'nicka A.* // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32. P. 1234.
154. *Gorski A., Kras'nicka A.* // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32. P. 1345.
155. *Muraishi K., Takano T., Nagase K., Tanaka N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. P. 2293.
156. *Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Докл. Акад. наук. 1997. Т. 356. С. 66.
157. *Бохонов Б.Б., Юхин Ю.М.* // Ж. неорг. химии. 2007. Т. 52. С. 993.
158. *Бохонов Б.Б., Юхин Ю.М.* // Ж. неорг. химии. 2010. Т. 55. С. 1351.
159. *Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Whitcomb D.R., Burlova L.P.* // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 11980.
160. *Киреев В.В., Демьянец Л.Н., Лу Л.Е., Артемов В.В.* // Неорг. матер. 2010. Т. 46. С. 193.
161. *Wang R.-C., Tsai C.-C.* // Appl. Phys. A. 2009. Vol. 94. P. 241.
162. *Aghabeygi S., Bigdeli F., Morsali A.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2012. Vol. 22. P. 526.
163. *Li C.S., Li Y.N., Wu Y.L., Ong B.S., Loutfy R.O.* // Sci. China. Ser. E.-Tech. Sci. 2008. Vol. 51. P. 2075.
164. *Scharmach W.J., Buchner R.D., Papavassiliou V., Pacouloute P., Swihart M.T.* // Aerosol Sci. Technol. 2010. Vol. 44. P. 1083.
165. *Tirosh E., Shemer G., Markovich G.* // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 465.
166. *Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 12374.
167. *Park J.H., Hwang N.M., Hyeon T.* // Nat. Mater. 2004. Vol. 3. P. 891.
168. *Sun S., Zeng H., Robinson D.B., Raoux S., Rice P.M., Wang S.X., Li G.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 273.
169. *Lee K.J., Jun B.H., Choi J., Lee Y.I., Joung J., Oh Y.S.* // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 335601.
170. *Yang N., Aoki K.* // J. Phys. Chem. 2005. Vol. 109. P. 23911.
171. *Yamamoto M., Kashiwagi Y., Nakamoto M.* // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 8581.
172. *Kashiwagi Y., Yamamoto M., Nakamoto M.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 300. P. 16933.
173. *Chen M., Feng Y.G., Wang X., Li T.C., Zhang J.Y., Qian D.J.* // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 5296.
174. *Lee S.J., Han S.W., Kim K.* // Chem. Com. 2002. Vol. 5. P. 442.
175. *Navaladian S., Viswanathan B., Viswanath R.P., Varadarajan T.K.* // Nanoscale Res. Lett. 2007. Vol. 2. P. 44.

176. *D'Urso L., Nicolosi V., Compagnini G., Puglisi O.* // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 226(c). P. 131.
177. *Uznanski P., Bryszewska E.* // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 1547.
178. *Wiley B., Sun Y.G., Xia Y.* // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40. P. 1067.
179. *Mehrani A., Morsali A.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2011. Vol. 21. P. 476.
180. *Dollimore D., Griffiths D.L.* // J. Therm. Anal. 1970. Vol. 2. P. 229.
181. *Malecka B., Ciesla E.D., Malechi A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2002. Vol. 68. P. 819.
182. *Carp O., Patron L., Marinescu G., Pascu G., Budrugu P., Brezeanu M.* // J. Therm. Anal. Cal. 2003. Vol. 72. P. 263.
183. *Angermann A., Töpfer J.* // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 5123.
184. *Boldyrev V.V.* // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 388. P. 63.
185. *Frost R.L., Weier M.L.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. Vol. 75. P. 277.
186. *Zhou W., Tang K., Zeng S., Qi Y.* // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 065602.
187. *Zboril R., Medrik I., Pechousek J., Gregor C.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 10929.
188. *Hermanek M., Mohamed M.A., Galwey A.K., Halawy S.A.* // Thermochim. Acta. 2005. Vol. 29. P. 57.
189. *Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 1273.
190. *Гырдасова О.И., Красильников В.Н., Базуев Г.В.* // Ж. неорг. хим. 2009. Т. 54. С. 1097.
191. *Yin M., O'Brien S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 10180.
192. *Park J., Kang E., Bae C.J., Park J.G., Noh, Kim J.Y., Park J.H., Park H.M., Hyeon T.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 13594.
193. *Du Y.-P., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H.* // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 6521.
194. *Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F.* // Angew. Chem., Inter. Ed. 2007. Vol. 46. P. 1222.
195. *Jiao F., Harrison A., Bruce P.G.* // Angew. Chem. Inter. Ed. 2007. Vol. 46. P. 3946.
196. *Sun S., Zeng H.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124(28). P. 8204.
197. *Park J., An K., Hwang Y., Park J.G., Noh H.J., Kim J.Y., Park J.H., Hwang N.M., Hyeon T.* // Nat. Mater. 2004. Vol. 3. P. 891.
198. *Lin M.M., Kim D.K.* // J. Nanopart. Res. 2012. Vol. 14. P. 688.
199. *Liu K., You H., Jia G., Zheng Y., Song Y., Yang M., Huang Y., Zhang H.* // Crystal. Growth. Design. 2009. Vol. 9. P. 3519.
200. *Chen B.L., Yang Y., Zapata F., Lin G.N., Qian G.D., Lobkovsky E.B.* // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 1693.
201. *William J.R., Kathryn M.L., An H.Y., Lin W.L., Lin W.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 9024.
202. *Pol V.G., Palchik O., Gedanken A., Felner I.* // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 9737.
203. *Wong K.-L., Law G.-L., Murphy M.B., Tanner P.A., Wong W.-T., Lam P.K., Hon-Wah L.M.* // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 5190.
204. *Zhang L., Luo J., Wu M., Jiu H., Chen Q.W.* // Mater. Let. 2007. Vol. 61. P. 4452.
205. *Yang H., Zhang D., Shi L., Fang J.* // Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 955.
206. *Goldberg J., Fan R., Yang P.D.* // Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39. P. 239.
207. *Pol V.G., Popa M., Acharya S., Ariga K., Thiyagarajan P.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 5569.
208. *Imanaka N., Masui T., Mayama Y., Koyabu K.* // J. Solid. State. Chem. 2005. Vol. 178. P. 3601.
209. *Koyabu K., Masui T., Tamura S., Imanaka N.* // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 408. P. 867.

210. *Pol V.G., Calderon-Moreno J.M., Thiagarajan P. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 13640.*
211. *Alves M.C., Tourillon G. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7566.*
212. *Cheng C.-J., Lin C.-C., Chiang R.-K., Lin C.-R., Lyubutin I.S., Alkaev E.A., Lai H.-Y. // Crystal. Growth. Des. 2008. Vol. 8. P. 877.*
213. *Epifani M., Arbiol J., Díaz R., Perálvarez M.J., Siciliano P., Morante J.R. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 6468.*
214. *Shevchenko E.V., Talapin D.V., Kotov N.A., O'Brien S., Murray C.B. // Nature (London). 2006. Vol. 439. P. 55.*
215. *Hiramatsu H., Osterloh F.E. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 2509.*
216. *Lacroix L.-M., Lachaize S., Falqui A., Respaud M., Chaudret B. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 549.*
217. *Wang Y., Yang H. // Chem. Commun. 2006. P. 2545.*
218. *Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Bryszewska E. // Pol. J. Chem. 2006. Vol. 80. P. 1845.*
219. *Quiros I., Yamada M., Kubo K., Mizutani J., Kurihara M., Nishihara H. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 1413.*
220. *Cordente N., Respaud M., Senocq F., Casanove M.-J., Amiens C., Chaudret B. // Nano. Let. 2001. Vol. 1. P. 565.*
221. *Wu N., Fu L., Su M., Aslam M., Wong K.Ch., Dravid V.P. // Nano Let. 2004. Vol. 4. P. 383.*
222. *Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M., Shaterian M. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 575.*
223. *Robinson P.P., Arun V., Manju S., Aniz C.U., Yusuff K.K.M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 100. P. 733.*
224. *Rejitha K.S., Mathew S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 93. 213.*
225. *Hanifehpour Y., Mirtamizdoust B., Farzam A.R., Joo S.W. // J. Inorg. Organomet. Polym. and Mat. 2012. Vol. 22. P. 957.*
226. *Pol V.G., Daemen L.L., Voge S.I., Chertkov G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. 920.*
227. *Hermankova P., Hermanek M., Zboril R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1110.*
228. *Shavel A., Rodrigues-Gonzalez B., Pacifico J., Spasova M., Farle M., Liz-Marzan L.M. // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. P. 1326.*
229. *He Y., Sahoo Y., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Swihart M.T. // J. Nanopart. Res. 2006. Vol. 8. P. 335.*
230. *Czakis-Sulikowska D., Radwańska-Doczekalska J., Markiewicz M., Pietrzak M. // J. Therm. Anal. Colorim. 2008. Vol. 93. P. 789.*
231. *Kumar D., Kapoor I.P.S., Singh G., Geol N., Singh U.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 107, N 1. P. 325.*
232. *Parveen N., Nazir R., Mazhar M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. Vol. 111. P. 93.*
233. *Nazir R., Mazhar M., Wakeel T., Akhtar M.J., Siddique M., Nadeem M., Khan N.A., Shah M.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 110. P. 707.*
234. *Помогайло А.Д., Бурлов А.С., Голубева Н.Д., Петрова Л.А., Мищенко С.А., Помогайло С.И., Джардималиева Г.И., Гарновский А.Д. // Неорг. мат. 2011. Т. 47.С. 969.*
235. *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D., Burlov A.S., Mashchenko S.A., Garnovskii D.A. // Abstr. Inter. symp. "Macro- and supramolecular architectures and materials", 23–27 November 2014, Johannesburg, South Africa. Johannesburg: Mintek, 2014. P. 106.*
236. *Sithole R., Moloto N., van Wyk J., Machogo L. // Abstracts and programme Inter. symp. "Macro- and supramolecular architectures and materials", 23–27 November 2014, Johannesburg, South Africa. Johannesburg: Mintek, 2014. P. P055.*

237. Hyeon T., Chung Y., Park J., Lee S.S., Kim Y.-W., Park B.H. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 6831.
238. Amini M.M., Sadeghi O., Ng S.W. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2013. Vol. 23. P. 826.
239. Khansari A., Salavati-Niasari M., Babaheydari A.K. // J. Clust. Sci. 2012. Vol. 23. P. 557.
240. Mohandes F., Davar F., Salavati-Niasari M. // J. Magn. Magn. Mater. 2010. Vol. 322. P. 872.
241. Wang X., Chen X.Y., Gao L.S., Zheng H.G., Zhang Z., Qian Y.T. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 16401.
242. Zhang Z.L., Geng H.R., Zheng L.S., Du B. // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 392. P. 317.
243. Wang M., Liu C.M., Zhang H.Z., Chen C.P., Guo L. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 2080.
244. Khansari A., Enhessari M., Salavati-Niasari M. // J. Clust. Sci. 2013. Vol. 24. P. 289.
245. Araujo J.V.D.S., Ferreira R.V., Yoshida M.I., Pasa V.M.D. // Solid. State. Sci. 2009. Vol. 11. P. 1673.
246. Maciel A.V., Mussel W.N., Pasa V.M.D. // Mat. Sci. Appl. 2010. Vol. 1. P. 279.
247. Salavati-Niasari M., Dadkhah M., Nourani M.R., Fazl A.A. // J. Clust. Sci. 2012. Vol. 23. P. 1011.
248. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 64.
249. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1998.
250. Wang Y.Y., Shi Q., Shi Q.Z., Gao Y.C., Hou X. // Polyhedron. 2000. Vol. 19. P. 891.
251. Wang Y.Y., Shi Q., Shi Q.Z. // Acta. Chim. Sinica. 2000. Vol. 58. P. 675.
252. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 270.
253. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009.
254. Шеринёв В.А., Джардималиева Г.И., Кирюхин Д.П., Жорин В.А., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1649.
255. Skupiska J., Wilezura H., Boniuk H. // J. Therm. Anal. 1986. Vol. 31. P. 1017.
256. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. // Polym. Adv. Technol. 1998. Vol. 9. P. 527.
257. Wojtczak Z., Gronowski A. // J. Therm. Anal. 1990. Vol. 36. P. 2357.
258. Васильев П.А., Иванов А.Л., Глебов А.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. P. 535.
259. Filipović J.M., Katsicas L., Popović I.G., Velickovic S.L., Djakov T.A., Petrovic- Djakov D.M. // J. Therm. Anal. 1997. Vol. 49. P. 335.
260. Randhawa B.S., Sweetey K.J., Kaur M., Greneche J.M. // J. Therm. Anal. Calor. 2004. Vol. 75. P. 101.
261. McNeill I.C., Alston A. // Angew. Makromol. Chem. 1998. Vol. 261–262. P. 157.
262. Badea M., Olar R., Marinescu D., Segal E., Rotaru A. // J. Therm. Anal. Cal. 2007. Vol. 88. P. 317.
263. Zulfiqar M., Hussain R., Zulfiqar S., Mohammad D., McNeill I.C. // Polymer Degrad. and Stability. 1996. Vol. 5. P. 167.
264. Badea M., Jlar R., Marinescu D., Vasil G. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. Т. 80. P. 683.
265. Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1993. № 2. С. 303.
266. Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1993. № 2. С. 308.

267. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Чуканов Н.В., Помогайло А.Д. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 1.
268. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Титков А.Н., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1993. № 10. С. 1743.
269. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Кирьяков Н.В., Чижев П.Е., Петин В.И., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1995. № 5. С. 885.
270. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. // Metal-containing polymers materials / Ed. by C.U. Pittman, C.E. Carraher, Jr., M. Zeldin, B. Culberston. N.Y.: Plenum Press, 1996. P. 313.
271. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева И.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1998. № 2. С. 265.
272. Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Ивлева И.П., Власенко В.Г., Недосейкина Т.И., Любезнова Т.А., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим., 1998. № 8. С. 1505.
273. Джардималиева Г.И. (Со)полимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров как путь создания металлополимеров и нанокомпозитов: Дис. ...д-ра хим. наук. Черноголовка, 2009.
274. Yang M.J., Ling Q.D., Hiller M., Fun X.Z., Wang L.H., Zhang W.G. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2000. Vol. 38. P. 34055.
275. Panyushkin V.T., Mastakov A.A., Bukov N.N., Nikolaenko A.A., Sokolov M.E. // J. Struct. Chem. 2004. Vol. 45. P. 167.
276. Ramos-Lara F., Lira A.C., Ramirez M.O., Flores M., Arroyo R., Caldino V. // J. Phys. Condens. Mater. 2006. Vol. 18. P. 7951.
277. Kolechko D.V., Kolokolov F.A., Ofidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. // Dokl. Chem. 2011. Vol. 441. P. 374.
278. Badea M., Olar R., Marinesu D., Vasile G. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 92. P. 205.
279. Wu H.L., Gao Y.C., Yu K.B. // Trans. Met. Chem. 2004. Vol. 29. P. 175.
280. Wu H.L., Gao Y.C. // J. Coord. Chem. 2006. Vol. 59. P. 137.
281. Поролло Н.П., Алиев З.Г., Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Ованесян Н.С. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1997. № 2. С. 375.
282. Randhawa B.S., Kaur M. // J. Thermal. Anal. Cal. 2007. Vol. 89. P. 251.
283. Bassi P.S., Randhawa B.S., Khajuria C.M., Kaur S. // J. Thermal. Anal. 1987. Vol. 32. P. 569.
284. Шершнев В.А. Физико-химические свойства и строение мономерных и полимерных ацетиленкарбоксилатов металлов и нанокомпозитов на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка, 2015.
285. Шершнев В.А., Волкова Н.Н., Джардималиева Г.И., Крисюк Б.Э. // Бутлер. сообщ. 2014. Т. 40. С. 133.
286. Чвалун С.Н. // Природа. 2000. С. 22.
287. Сергеев В.А., Оленин А.Ю., Титова У.Ф., Коган А.С., Васильев А.Ю. // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. С. 1921.
288. Reetz M.T., Helbig W. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 7401.
289. Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Volkova L.V., Kardash I.Y. // Macromol. Chem. Phys. 1996. Vol. 197. P. 1387.
290. Hopf H., Gerasimov G.N., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Popova E.L., Nikolaeva E.V., Zavjalov S.A., Trakhtenberg L.I. // Adv. Mater. 1997. Vol. 3. P. 197.
291. Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // Mat. Sci. Eng. C-Bio. 1999. Vol. 8–9. P. 217.
292. Morozov P.V., Grigor'ev E.I., Zav'yalov S.A., Klimenko V.G., Chvalun S.N. // Pol. Sci. Ser. A. 2012. Vol. 54, N 5. P. 330.

293. Boginskaya I.A., Gusev A.V., Mailyan K.A., Ozerin S.N., Pebalk A.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., Chvalun S.N. // J. Com. Technol. Electron. 2011. Vol. 56, N 1. P. 66.
294. Загорский В.В., Насонова А.Е., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. С. 159.
295. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Васильков А.Ю. и др. // Металлоорг. химия. 1990. Т. 3. Р. 919.
296. Загорский В.В., Иваишко С.В., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. С. 276.
297. Harris P., Tsang S. // Chem. Phys. Let. 1998. Vol. 293. P. 53.
298. Serp P., Corrias V., Kaick P. // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 253. P. 337.
299. Мельгунова Е.А., Балабина Ю.М., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С. // Журн. физ. хим. 2003. Т. 77. Р. 510.
300. Алексеева О.К., Котенко А.А., Челин М.М. // Мембраны. 2007. № 4(36). С. 3.
301. Алексеева О.К., Котенко А.А., Нефёдова Е.В., Нечаев Ю.С., Челин М.М. // Наночастицы в конденсированных средах. Минск: Изд. центр БГУ, 2008.
302. Новоторцев В.М., Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П., Кожитов Л.В. // Журн. неорг. хим. 2008. Vol. 53. Р. 1097.
303. Nabika H., Mizuhata M., Kajinami A., Deki S., Akamatsu K. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 559. P. 99.
304. Карпачева Г.П., Багдасарова К.А., Бондаренко Г.Н., Земцов Л.Н., Муратов Д.Г., Перов Н.С. // Высокомол. соедин. 2009. Т. 51, № 11. С. 2037.
305. Yasuda H., Miyahara S., Nakamura A., Sakai H. // J. Inorg. Organometal. Polymers. 1991. Vol. 1. P. 135.
306. Pocard N.L., Pocard D.C., Alsmeyer D.C., McCreery R.L., Neenan T.X., Callstrom M.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 769.
307. Шутилов А.А. Синтез и исследование наноструктурированных носителей на основе TiO_2 и их использование в нанесенных платиновых катализаторах окисления CO: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008.
308. Liu S.R. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1550.
309. Liu S., Tang X., Mastai Y., Felner I., Gedanken A. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 2502.
310. Xu L., Zhang W., Yang Q., Ding Y., Yu W., Qian Y. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1090.
311. Sajitha E.P., Prasad V., Subramanyan S.V., Eto S., Takai K., Enoki T. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2815.
312. Zhi L.J., Hu Y.S., El H.B., Wang X., Lieberwirth I., Kolb U., Maier J., Mullen K. // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1727.
313. Yan X., Xu T., Chen G., Wang X., Liu H., Yang S. // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 81. P. 197.
314. Arents R.A., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Amerik Yu.D. // Hyperfine Interact. 1999. Vol. 56. P. 167.
315. Америк Ю.Б., Королев Ю.М., Роговой В.Н. // Нефтехимия. 1996. Т. 36. С. 304.
316. Королев Ю.М., Быкова А.Л., Америк Ю.Б. // Высокомол. соедин. Б. 1997. Т. 39. С. 1856.
317. Pol S.V., Pol V.G., Gedanken A. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 16781.
318. Gedanken A., Luvchik E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 2471.
319. Pol S.V., Pol V.G., Frydman A., Churilov G., Gedanken A. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 9495.
320. Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 709.
321. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Seleznev A.S., Koryakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. P. 2180.
322. Papastergiades E., Argyropoulos S., Rigakis N., Kiratzis N.E. // Ionics. 2009. Vol. 15. P. 545.

323. Barelko V.V., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Evstratova S.I., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. // *Chaos*. 1999. Vol. 9. P. 342.
324. Розенберг А.С., Раевский А.В., Александрова Е.И., Колесова О.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2001. № 5. С. 862.
325. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Volpert V.A. // *J. Inorg. Organometal. Polym.* 2002. Vol. 12. P. 1.
326. Sowka E., Leonowicz M., Andrzejewski B., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 423. P. 123.
327. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. // *Высокомол. соед. А.* 2004. Т. 46. С. 437.
328. Rojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 11044.
329. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Селенова Б.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 1990. С. 768.
330. Моргунов Р.Б., Дмитриев А.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Tanimoto Y., Leonowicz M., Sowka E. // *Физика тв. тела.* 2007. Т. 49. С. 1436.
331. Sowka E., Leonowicz M., Kazmierczak J., Slawska-Waniewska A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // *Physica. B.* 2006. Vol. 384. P. 282.
332. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Помогайло С.И., Рощупкина О.С., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Leonowicz M. // *Колл. журн.* 2011. Т. 73, № 4. С. 457.
333. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Шершнев В.А., Leonowicz M. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2011. № 7. С. 1453.
334. Izydorzak M., Skumiel A., Leonowicz M., Kaczmarek-Klinowska M., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // *Inter. J. Thermophysics.* 2012. Vol. 33. P. 627.
335. Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло С.И., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 2. С. 250.
336. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // *J. Catalysis.* 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/276210>
337. Мержанов А.Г., Санин В.Н., Юхвид В.Г. // *Докл. Акад. наук.* 2000. Т. 371. С. 38.
338. Ivanov V.V., Stegno E.V., Mel'nikov V.P., Pushchaeva L.M. // *J. Polym. Sci. Ser. A.* 2002. Vol. 40. P. 1017.
339. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. // *Докл. Акад. наук.* 2004. Т. 395. С. 211.
340. Joo S.H., Choi S.J., Oh I., Kwak J., Liu Z., Terasaki O., Ryoo R. // *Nature (London).* 2001. Vol. 412, N 6843. P. 169.
341. Fan X., Fei H., Demaree D.H., Brennan D.P., John J.M., Oliver S.R. // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. P. 5835.
342. Hsiung T.L., Wang H.P., Lin H.P. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. Vol. 69. P. 393.
343. Liu Z., Sun X., Xu S., Lian J., Xiu Z., Li Q., Huo D., Li J.-G. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 2353.
344. Han Y., Li S., Wang X. // *Cryst. Res. Technol.* 2009. Vol. 44. P. 336.
345. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров.* М.: Наука, 1982.
346. Гладышев Г.П., Васнецова О.А., Маиуков Н.И. // *Рос. хим. журн.* 1990. С. 575.
347. Cardenas G.-T., Retamal C.-C. // *Termochim. Acta.* 1991. Vol. 176. P. 233.
348. Djoković V., Nedeljković J.M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. P. 994.
349. Kuljanin J., Marinović-Cincović M., Zec S., Comor M.I., Nedeljkovic J.M. // *J. Mater. Sci. Let.* 2003. Vol. 22. P. 235.
350. Marinović-Cincović M., Čaponjić Z.V., Djoković V., Milonjic S.K., Nedeljkovic J.M. // *Polym. Degrad. Stabil.* 2006. Vol. 91. P. 313.

351. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 373.
352. Халтуринский Н.А., Берлин Ал.Ал., Попова Т.В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 326.
353. Берлин Ал.Ал. // Соров. образоват. журн. 1996. С. 57.
354. Aseeva R.M., Zaikov G.E.T. // Makromol. Chem. Makromol. Symp. 1993. Vol.74. P. 335.
355. McNeil I.C., McGuinness R.C. // Polym. Degrad. Stabil. 1984. Vol. 9. P. 2.
356. Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. С. 678.
357. Beer R.S., Wikie C.A., Mittleman M.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. Vol. 46. P. 1095.
358. Kondo K., Matsumoto M., Okamoto K. // J. Chem. Eng. Jpn. 1999. Vol. 32. P. 217.
359. Manring L.E. // Macromolecules. 1991. Vol. 24. P. 3304.
360. Beck J.B., Rowan S.J. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 13922.
361. Meng Q.G., Boutinaud P., Zhang H.J., Mahiou R. // J. Lumin. 2007. Vol. 124. P. 15.
362. Selvakumar S., Kumar R.S.M., Rajarajan K., Pragasan J.A.A., Rajasekar S.A., Thamizharasan K., Sagayaraj P. // Cryst. Growth. Des. 2006. Vol. 6. P. 2607.
363. Kosal M.E., Chou J.N., Wilson S.R., Suslik K.S. // Nat. Mater. 2002. Vol. 1. P. 118.
364. Mulfort K.L., Hupp J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 9604.
365. Maji T.K., Matsuda R., Kitagawa S. // Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 142.
366. Xing B., Choi M.F., Xu B. // Chem.–Eur. J. 2002. Vol. 8. P. 5028.
367. Wöhrle D., Pomogailo A.D. Metal complexes and metals in macromolecules. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
368. Patel M.N., Patel V.J. // Indian J. Chem. A. 1989. Vol. 28. P. 428.
369. Patel M.N., Sutaria D.H., Patel G.J. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 1994. Vol. 24. P. 401.
370. Coskun R., Yigitoglu M., Sacak M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 75. P. 766.
371. Bilba D., Bejan L., Tofan L. // Croatica Chemica Acta. 1998. Vol. 71. P. 155.
372. Zhang B.W., Fischer K., Bieniek D., Kettrup A. // React. Polym. 1994. Vol. 24. P. 49.
373. Liu R.X., Zhang B.W., Tang H.X. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 70. P. 7.
374. Kabay N., Egawa H. // Sep. Sci. Technol. 1994. Vol. 29. P. 135.
375. Lei R., Jie X., Jun X., Ruijun Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. Vol. 53. P. 325.
376. Rifi E.H., Leroy M.J.F., Brunette J.P., Schloesserbecker C. // Solvent. Extr. Ion. Exch. 1994. Vol. 12. P. 1103.
377. Kubota H., Shigehisa Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. Vol. 56. P. 147.
378. Pekel N., Sahiner N., Güven O. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 81. P. 2324.
379. Park I.H., Suh J.M. // Angew. Makromol. Chem. 1996. Vol. 239. P. 121.
380. Moroi G., Bilba D., Bilba N., Ciobanu C. // Polym. Degrad. Stabil. 2006. Vol. 91. P. 535.
381. Marambio O.G., Pizzaro G.del C., Jeria-Orell M., Huerta M., Olea-Azar C., Habicher W.D. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2005. Vol. 43. P. 4933.
382. Shitova N.B., Tsyrlunikov P.G., Shlyapin D.A., Barbashova P.S., Kochubei D.I., Zaikovskii V.I. // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50. P. 268.
383. McNeill I.C., Liggat J.J. // Polym. Degrad. Stabil. 1990. Vol. 29. P. 93.
384. McNeill I.C., Liggat J.J. // Polym. Degrad. Stabil. 1992. Vol. 37. P. 25.
385. Humphrey S.M., Grass M.E., Habas S.E., Niesz L., Somorjai G.A., Tilley T.D. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 785.
386. Zhang Y., Grass M.E., Habas S.E., Tao F., Zhang T., Yang P., Somorjai G.A. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 12243.
387. Yang C., Shao Q., He J., Jiang B. // Langmuir. 2010. Vol. 26(7). P. 5179.
388. De Palma R., Reekmans G., Liu C., Wirix-Speetjens R., Laureyn W., Nilsson O., Lagae L. // Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 8669.
389. Kuhara M., Takeyama H., Tanaka T., Matsunaga T. // Anal. Chem. 2004. Vol. 76. P. 6207.

390. *Lu S.L., Cheng G.X., Zhang H.C., Pang X.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 99. P. 3241.
391. *Lei H., Wang W., Chen L., Li X., Yi B., Deng L.* // Enzyme Microb. Technol. 2004. Vol. 35. P. 15.
392. *Qian H., Lin Z., Xu H., Chen M.* // Biotechnol. Prog. 2009. Vol. 25. P. 376.
393. *Yang S., Lien K., Huang K., Lei H., Lee G.* // Biosens. Bioelectron. 2008. Vol. 24. P. 861.
394. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю.* // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50 (6). P. 1013.
395. *Schevchenko E.V., Talapin D.V., Kotov N.A., O'Brien S., Murray C.B.* // Nature (London). 2006. Vol. 439. P. 55.
396. *Pol V.G., Pol S.V., Calderon-Moreno J.M., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 10500.
397. *Zheng C., Zhang J., Luo G., Ye J., Wu M.* // J. Mat. Sci. 2000. Vol. 35. P. 3425.
398. *Wang Y., Cao G.* // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2787.
399. *Diaz C., Valenzuela M.L.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 103.
400. *Li C.X., Zhong Z.Y., Leong W.K.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 10427.
401. *Li C., Leong W.K.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 12040.
402. *Hooker P., Tan D.J., Clabunde K.J., Suib S.* // Chem. Mater. 1991. Vol. 3. P. 947.
403. *Cheon J., Dubois L.H., Girolami G.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 6814.
404. *Графов А.В., Мазуренко Е.А., Мельник О.В., Кофман В.Ю.* // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. С. 1235.
405. *Pomogailo A.D.* // Macromolecules. Design and applications / Eds A.S. Abd-El-Aziz, Ch.E. Carraher, Ch.U. Pittman, M. Zeldin. N.Y.: Springer, 2008.
406. *Klinke C., Kern K.* // Nanotechn. 2007. Vol. 18. P. 215601.
407. *Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т.* // Тез. докл. Второй Всерос. конф. по наноматериалам "НАНО 2007". Новосибирск, 2007.
408. *Domrachev G.A., Douglas W.E., Henner B., Klapshina L.G., Semenov V.V., Sorokin A.A.* // Polym. Adv. Technol. 1999. Vol. 10. P. 215.
409. *Viola G.T., Bortolotti M., Zazzetta A.* // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 1996. Vol. 34. P. 13.
410. *Bunge S.D., Boyle T.J.* Pat. US 20056929675 (2005).
411. *Keller T.M., Perrin J., Qadri S.B.* Pat. US20056884861 (2005).
412. *Nishijo J., Okabe C., Oishi O., Nishi N.* // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 2943.
413. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
414. *Biju V., Itoh T., Sujith A., Ishikawa M.* // Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 391. P. 2469.
415. *Mirengghi L., Antolini F., Tapfer L.* // Surf. Interface Anal. 2006. Vol. 38. P. 162.
416. *Antolini F., Di Luccio T., Laera A.M., Mirengghi L., Piscopiello E., Re M.* // Phys. Stat. Sol. 2007. Vol. 244. P. 2768.
417. *Sung K., Lee S.H., Chung T.M., Kim C.G.* // J. Nanosci. Nanotech. 2008. Vol. 8. P. 4873.
418. *Chen Y.B., Chen L., Wu L.M.* // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. P. 9817.
419. *Chen J., Wu L.M., Chen L.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 586.
420. *Wang Y., Chen J., Chen L., Chen Y.B., Wu L.M.* // Cryst. Growth Des. 2010. Vol. 10. P. 1578.
421. *Yamamoto M., Nakamoto M.* // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 206.
422. *Sandhyarani N., Predeep T.* // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1294.
423. *Chen Y.B., Chen L., Wu L.M.* // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 11069.

424. Yang Z., Smetana A.B. Sorensen C.M., Klabunde K.J. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 2427.
425. Bhuvana T., Kulkarni G.U. // Small. 2008. Vol. 4. P. 670.
426. Carotenuto G., Nicolais L., Perlo P. // Polym. Eng. Sci. 2006. P. 1016.
427. Nakamoto M., Kashiwagi Y., Yamamoto M. // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 4229.
428. Carotenuto G., Martorana B., Perlo P.B., Nicolais L. // J. Mater.Chem. 2003. Vol. 13. P. 2927.
429. Sussha A.S., Ringler M., Ohlinger A., Paderi M., LiPira N., Carotenuto G., Rogach A.L., Feldman J. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6169.
430. Hisamoto M., Nelson R.C., Lee M.-Y., Eckert J., Scott S.L. // J. Phys.Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 8794.
431. Lu X., Tuan H.-Y., Korgel B.A., Xia Y. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 14. P. 1584.
432. Holder E., Tessler N., Rogach A.L. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 1064.
433. Bao N., Shen L., Takata T., Domen K., Gupta A., Yanagisawa K., Grimes C.A. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 17527.
434. Capezzuto F., Carotenuto G., Antolini F., Burrese E., Palomba M., Perlo P. // Exp. Polym. Let. 2009. Vol. 3. P. 219.
435. Petrella A., Tamborra M., Curri M.L., Striccolli M., Cozzoli P.D., Adostano A. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 1554.
436. Carotenuto G., Pepe G., Davino D., Martorana B., Perlo P., Acierno D., Nicolais L. // Microwave Optical Technol. Let. 2006. Vol. 48. P. 2505.
437. Jung Y.K., Kim J.I., Lee J.K. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 178.
438. Wang T.X., Xiao H., Zhang Y.C. // Mater. Let. 2008. Vol. 62. P. 3736.
439. Pullini D., Carotenuto G., Palomba M., Mosca A., Horsewell A., Nicolais L. // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 7905.
440. Chio S., Kim E.G., Hyeon T. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 2520.
441. Seo W.S., Lee J.H., Sun X., Suzuki Y., Mann D., Liu Z., Terashima M., Yang P., Mcconnell M.V., Nishimura D.G., Dai H. // Nat. Mater. 2006. Vol. 5. P. 971.
442. Bonnemann H., Brand R.A., Brijoux W., Hofstadt H.-W., Frerichs M., Kempter V., Maus-Friedrichs W., Matoussevitch N., Nagabhushana K.S., Voigts F., Caps V. // Appl. Organomet. Chem. 2005. Vol. 19. P. 790.
443. Behrens S., Bonnemann H., Matoussevitch N., Gorschinski A., Dinjus E., Habicht W., Bolle J., Zinoveva S., Palina N., Hormes J., Modrow H., Bahr S., Kempter V. // J. Phys. Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. 2543.
444. Kim B.Y., Shim I.B., Araci Z.O., Saavedra S.S., Monti O.L.A., Armstrong N.R., Sahoo R., Srivastava D.N., Pyun J. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 3234.
445. Barnakov Y.A., Scott B.L., Golub V., Kelly L., Reddy V., Stokes K.L. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65. P. 1005.
446. Lin F.-H., Chen W., Liao Y.-H., Doong R., Dong Y. // Nano Res. 2011. Vol. 4. P. 1223.
447. Yu H., Chen M., Rice P.M. Wang S.X., White R.L., Sun S.H. // Nano Let. 2005. Vol. 5. P. 379.
448. Choi S.H., Na B.H., Park Y.I., An K., Kwon S.G., Jang Y., Park M., Moon J., Son J.S., Song I.C., Moon W.K., Hyeon T. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 15573.
449. Peng S., Lei C.H., Ren Y., Cook R.E., Sun Y.G. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2011. Vol. 50. P. 3158.
450. Gu H.W., Yang Z.M., Gao J.H., Chang C.K., Xu B. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 34.
451. Jang Y., Chung J., Kim S., Jun S.W., Kim B.H., Lee D.W., Kim B.M., Hyeon T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 2512.
452. Wang C., Xu C.J., Zeng H., Sun S.H. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 3045.

453. Jiang J., Gu H.W., Shao H.L., Devlin E., Papaefthymiou G.C., Ying J.Y. // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 4403.
454. Mazumder V., Sun S.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4588.
455. Ershov B.G., Anan'ev A.V., Abkhalimov E.V., Kochubei D.I., Kriventsov V.V., Plyasova L.M., Molina I.Yu., Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Nanotechnologies in Russia*. 2011. Vol. 6, N 5–6. P. 323.
456. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu., Stolarov I.P., Perova E.V., Gekhman A.E., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Inorg. Chim. Acta*. 2009. Vol. 362. P. 1943.
457. Nedoseykina T., Plyusnin P., Shubin Y., Korenev S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. Vol. 102. P. 703.
458. Zadesenets A.V., Venediktov A.B., Shubin Y.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. P. 500.
459. Jiang L., Kim J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101. P. 186.
460. Sun Q., Xu K., Peng H., Zheng R., Haussler M., Tang B.Z. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36. P. 2309.
461. Yurkov G.Yu., Gubin S.P., Ovchenkov E.A. // *Magnetic nanoparticles* / Ed. S.P. Gubin. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 87.
462. Keng P.Y., Shim I., Korth B.D., Douglas J.F., Pyun J. // *ACS Nano*. 2007. Vol. 1. P. 279.
463. Yurkov G.Yu., Fionov A.S., Koksharov Yu.A., Kolesov V.V., Gubin S.P. // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43. P. 834.
464. Zaporozhets M.A., Baranov D.A., Kataeva N.A., Khodos I.I., Nikolaichik V.I., Avilov A.S., Gubin S.P. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54. P. 517.
465. Haussler M., Zheng R., Lam J.W.Y., Tong H., Dong H., Tang B.Z. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 10645.
466. Liu K., Clendenning B., Friebe L., Chan W.Y., Zhu X., Freemann M.R., Yang G.C., Yip C.M., Grozea D., Lu Z.-H., Manners I. // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 218. P. 2591.
467. Fried G.T., Markovich G.S. // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 1158.
468. Vijayakumar R., Koltypin Y., Felner I., Gedanken A. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 286. P. 101.
469. Bao N., Shen L., An W., Padhan P., Turner C.H., Gupta A. // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 3458.
470. Schwartz R.W. // *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9. P. 2325.
471. Erdem E., Bottcher R., Semmelhack H.-C., Glasel H.-J., Hartmann E., Hirsch D., Hormes J., Rumpf H. // *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. P. 2319.
472. Rumpf H., Hormes J., Modrow H., Glasel H.-J., Hartmann E., Erdem E., Bottcher R. // *J. Phys. Chem. B*, 2001. Vol. 105. P. 3415.
473. Glasel H.-J., Hartmann E., Hirsch D. // *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38. P. 3211.
474. Randhawa B.S., Kaur M. // *Hyperfine Interact.* 2008. Vol. 188. P. 1329.
475. Von Lampe I., Schultze D., Zygalsky F., Silverstein M.S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. Vol. 81. P. 57.
476. Von Lampe I., Schmalstieg A., Götze S., Muller J.P., Zygalsky F., Lorkowski H.J., Matalla M. // *J. Mater. Sci. Let.* 1997. Vol. 16. P. 16.
477. Von Lampe I., Bruckner A., Götze S. // *Die Angew. Makromol. Chem.* 1997. Vol. 251. P. 157.
478. Von Lampe I., Schultze D., Zygalsky F. // *Polym. Degrad. Stabi.* 2001. Vol. 73. P. 87.
479. Silverstein M.S., Najary Y., Grader G.S., Shter G.E. // *J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys.* 2004. Vol. 42. P. 1023.
480. Silverstein M.S., Najary Y., Lumelsky Y., Von Lampe I., Grader G.S., Shter G.E. // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 937.

481. Maeda S., Tsurusaki Y., Tachiyama Y., Naka K., Ohki A., Ohgushi T., Takeshita T. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 1994. Vol. 32. P. 1729.
482. Chien J.C.W., Gong B.M., Mu X., Yang Y.S. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 1990. Vol. 28. P. 1999.
483. Naka K., Hagihara K., Tanaka Y., Tachiyama Y., Ohki A., Maeda S. // J. Mater. Sci. 1996. Vol. 31. P. 6389.
484. Naka K., Tachiyama Y., Ohki A., Maeda S. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 1996. Vol. 34. P. 1003.
485. Dubinsky S., Grader G.S., Shter G.E., Silverstein M.S. // Polym. Degrad. Stabil. 2004. Vol. 86. P. 171.
486. Dubinsky S., Lumelsky Y., Grader G.S., Shter G.E., Silverstein M.S. // J. Polym. Sci. Pt. B. Polym. Phys. 2005. Vol. 43. P. 1168.
487. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1995. P. 885.
488. Lumelsky Y., Silverstein M.S. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 8202.
489. von Lampe I., Schultze D., Zygalaky F., Silverstein M.S. // Polym. Degrad. Stabil. 2003. Vol. 81. P. 57.
490. Von Lampe I., Götze S., Zygalaky F. // J. Low. Temp. Phys. 1996. Vol. 105. P. 1289.
491. Xu Y., Djeu N., Qian Z., Xu Z., He P., Bhattacharya R. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. Vol. 21. 3281.
492. Порохов Н.В., Левин Э.А., Чухаркин М.Л., Раков Д.Н., Воробьев А.Е., Варлашкин А.В., Снегирев О.В. // Радиотехника и электроника. 2012. Т. 57. С. 1.
493. Gazit O., Khalfin R., Cohen Y., Tannenbaum R. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 576.
494. Tadd E.H., Bradley J., Tannenbaum R. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2378.
495. King S., Hyunh K., Tannenbaum R. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 12097.
496. Tannenbaum R., Zubris M., Goldberg E.P., Reich S., Dan N. // Macromolecules. 2005. Vol. 38. P. 4254.
497. Netz R.R., Andelman D. // Phys. Rep. 2003. Vol. 380. P. 1.
498. Dan. N. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4045.
499. Tadd E., Zeno A., Zubris M., Dan N., Tannenbaum R. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 6497.
500. Nebukina E.G., Arshakuni A.A., Gubin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. P. 1685.
501. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. // Int. J. Mater. Product. Technol. 2005. Vol. 23. P. 2.
502. Yang H.T., Shen C.M., Su Y.K., Yang T.Z., Gao H.J., Wang Y.G. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82 (26). P. 4729.
503. Hyeon T. // Chem. Commun. 2003. № 8. P. 927.
504. Кошкарров Ю.А., Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Малахов А.П., Поляков С.Н., Губин С.П. // Физика тверд. тела. 2006. Т. 48. С. 885.
505. Radchenko M.V., Lashkarev G.V., Sichkovskiy V.I., Arshakuni A.A., Gubin S.P., Yuhymchuk V.O., Domukhovskiy V., Story T., Piryatinskii Yu.P., Yurkov G.Yu. // Inorg. Mater. 2009. Vol. 45. P. 468.
506. Huber D.L. // Small. 2005. Vol. 1. P. 482.
507. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Бочкин А.М., Помогайло С.И., Голубева Н.Д., Грищенко В.М. // Неорг. матер. 2006. Т. 42. С. 164.
508. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 272.
509. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Kestelman V.N. // J. Thermoplastic Comp. Mater. 2007. Vol. 20. P. 151.
510. Hanko K., Vass G., Szepes I. // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 492. P. 235.

511. Умиллин В.А., Ванчагова В.К. // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Под ред. Г.А. Разуваева. М.: Наука, 1986.
512. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 731.
513. Розенберг А.С., Розенберг А.А., Ланкин А.В., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Докл. Акад. наук. 2003. Т. 393. С. 361.
514. Журавлев Н.Д., Ралдугин В.И., Тихонов А.П. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 322.
515. Шестаков А.Ф., Соловьев В.Н., Загорский В.В., Сергеев Г.Б. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 155.
516. Розенберг А.С., Розенберг А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 70.
517. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
518. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 300.
519. Комаров Б.А., Капашаров А.Т., Джавадян Э.А., Лесничая В.А., Джардималиева Г.И., Бурлов А.С., Ураев А.И., Мащенко С.А., Гарновский Д.А., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2015. № 4. С. 936.

БИОНАНОКОМПОЗИТЫ, СОБИРАЕМЫЕ МЕТОДОМ “СНИЗУ ВВЕРХ”

Введение

Особое место в наноразмерных композитах занимают частицы, участвующие в осуществлении различных биологических процессов. Богатая и разнообразная биохимия белков иллюстрирует ключевую важность наноразмерного феномена в механизме функционирования живых организмов [1, 2] и предоставляет неограниченные возможности для развития новых типов гибридных наноматериалов с конструируемой структурой, формой и функциями [3–5], а также выявления закономерностей взаимодействий со всеми ключевыми представителями процессов жизни (прокариотические и эукариотические клетки).

Интеграция наночастиц и биомолекул с уникальными свойствами каждого из объектов и, кроме того, находящихся в одном и том же наноразмерном масштабе (ферменты, антитела имеют характерные размеры 2–20 нм), предполагает, что оба класса материалов являются структурно совместимыми. Результат их сочетания – новые гибридные нанобиоматериалы с синергетическими свойствами и функциями (рис. 6.1).

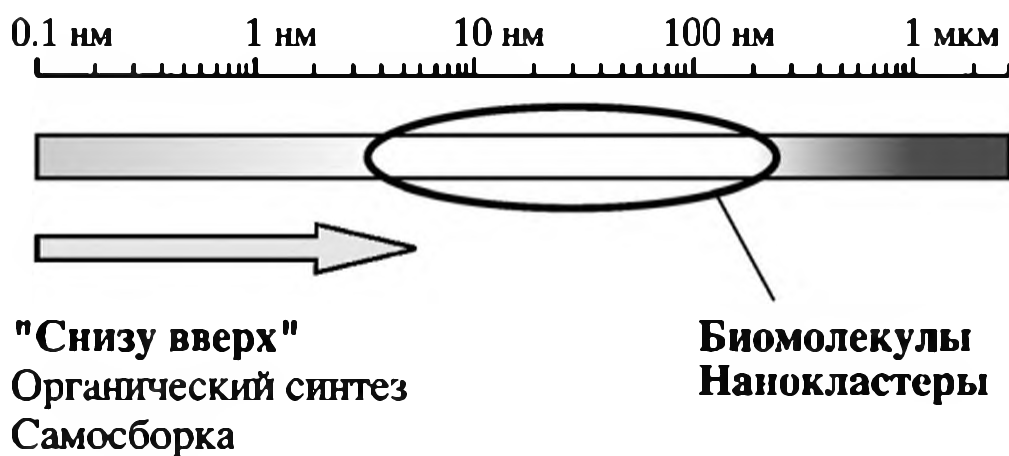


Рис. 6.1. Интегральная шкала размерности наночастиц и биообъектов

Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) играют важнейшую роль в ферментативном катализе, биосорбции, биогидрометаллургии, геобиотехнологии и т.д. Интерес к таким наноматериалам с целью использования в биомедицинских и фармацевтических целях связан с их биосовместимостью, гемосовместимостью, биоразлагаемостью, способностью воспроизводить клеточное микроокружение. Бионаноконпозиты¹, кроме общих требований к наноконпозитам, должны также удовлетворять ряду условий по пластичности матрицы, выполнять каркасную функцию, проявлять улучшенные барьерные, противомикробные свойства, обладать способностью к регулируемому высвобождению биоактивных веществ, таких как противомикробные агенты, антиоксиданты, лекарственные препараты,

¹ Иногда такие полимерные материалы называют матриксами.

соединения кальция в биологически доступной форме и их смеси. При этом используют следующие биополимеры: природные или синтетические белки, полученные химически или выделенные путем генетической модификации микроорганизмов или растений, нуклеиновые кислоты (в том числе и синтетические), биоразлагаемые сложные полиэферы на основе α -гидроксикислот (полимолочная кислота и ее производные, олигогидроксиалканоаты, чаще всего полигидроксибутират, их сополимеры), биомедицинские материалы, в частности гидроксиапатиты для создания материалов регенеративной медицины и тканевой инженерии. Представляет интерес для этих целей и группа материалов, включающая синтетические и натуральные (растительные или животные) полисахариды (целлюлоза и ее производные, альгинаты, декстраны, гуммиарабик, хитозан или любые его как натуральные, так и синтетические производные, особенно ацетат хитозана) и белки, полученные из животного сырья, кукурузы (особенно зеин) или сои, производные глютена, желатин, казеин и др. Сравнительно широкое распространение для биомедицинского применения, в том числе для высвобождения активных ингредиентов, например линалола – полярного эфирного масла, обладающего противомикробными свойствами, нашли интеркалированные бионаноккомпозиты, основанные на органомодифицированных материалах со слоистыми структурами (слоистые филлосиликаты, монтмориллонит и др.).

К биоккомпозитам относятся и продукты биоминерализации с участием природных, в том числе и неорганических полимеров. Совершенство биопроцессов, принципы их реализации и саморегуляция биосистем до сих пор вызывают не только восхищение исследователей, но и являются причиной постоянного стремления к их моделированию в лабораторных условиях, выработке биоподражательных концепций, созданию искусственных аналогов. В результате такого следования за познанием и копированием методов природы, желания разгадать ее тайны возникло новое направление в науке – биомиметика, цель которой перенесение закономерностей живой природы в неживую природу.

Почти все наноматериаловедческие подходы и проблемы, освещавшиеся в этой книге, в той или иной степени используются и для создания биоккомпозитов. В особой мере важно их применение в медицине – это основа прогресса в области диагностики и терапии на клеточном и геномном уровнях. При модифицировании поверхности носителей лекарств биосовместимыми полимерами необходимо оптимизировать функции полимерной составляющей, которая может выполнять роль связующего для терапевтического или диагностического препарата, обеспечить определенные характеристики лекарств (растворимость, биодоступность, пролонгированность их действия за счет медленной десорбции из полимерной матрицы, регулирование срока хранения и др.).

В литературе известны данные о том, что оптимальный размер наночастицы для проникновения в клетку составляет 100–200 нм. Для доставки используются липосомы и мицеллы. Однако такие размеры влекут за собой опасность проникновения и неконтролируемых элементов. Небольшие молекулы (с молекулярной массой не выше 15 кДа) обладают небольшим временем жизни в кровотоке, так как активно выводятся из него почками. Наконец, отметим, что известно довольно много биологических материалов (ткани [6],

грибы [7], бактерии [8], вирусы [9–11] и биомолекулы [12, 13]), которые по пространственной конфигурации близки органо-неорганическим наноструктурам, получаемым путем функционализации органоволокон наночастицами [14], тканеинженерным матриксам и др. Разрабатываются принципы синтеза биоконъюгатов – бионсорганических наноконплексов, состоящих из двух и более активных составляющих, каждая из которых вносит вклад в биологическую активность синтезируемых препаратов.

Если в системе имеется биообъект, способный инициировать восстановление ионов металла и таким образом формировать наночастицы, образуя нанобиоконпозиты, то такие материалы обладают цитоактивным потенциалом – антимикробной, мембранотропной, иммуномоделирующей, антикоагулянтной, антианемической активностью, способностью имитировать структуру и биологические функции органов и тканей, обеспечивать дифференцировки и пролиферации клеток и др.

6.1. Биоредуцирующие агенты в синтезе наноконпозитов

В последние годы широкое развитие получили биосинтетические методы как сравнительно простые и эффективные способы синтеза наночастиц в восстановительных процессах по сравнению с физическими или химическими методами (см. главы 1, 2 настоящей монографии). Такие подходы оказались эффективными для получения бионаноконпозитов. В качестве биологических объектов используются грибковые и плесневые микроорганизмы [15–18], бактерии [19], экстракты растений [20, 21]. В основе многих областей применения микроорганизмов, таких как биовыщелачивание, биоремедиация, бактериальная коррозия, биосинтез наночастиц, лежит их способность в экстремальных внешних условиях индуцировать специфический защитный механизм подавления стресса, например уменьшать токсичность металлов или ионов металлов путем изменения редокс-состояния ионов или внутриклеточного осаждения металла [22, 23], осуществлять прямое электрическое воздействие электрополяризованных наночастиц на биопроцессы живых клеток (своеобразные прецизионные биоэлектромашинь) [24].

Среди вышеуказанных подходов биохимический синтез, основанный на использовании биоактивных растительных конпонентов, относится к группе наиболее эффективных и экологически безопасных методов.

6.1.1. Растительные биомассы и экстракты как восстановители ионов металлов

Получение наночастиц металлов с использованием экстрактов различных растений является широко распространенным методом синтеза нанобиоконпозитов. Особенно многочисленны примеры наноконпозитов (табл. 6.1) такого типа на основе золота и серебра [25], полученных внеклеточно в среде экстрактов листьев *Cinnamomum camphora* [26], крыжовника *Emblіca officinalis* [27], *Aloe vera* [21], розового дерева *Dalbergia sissoo* [28], герани *Pelargonium graveolens* [29], черного чая [30], кешью *Anacardium occidentale* [31] и др. Биосинтез можно осуществлять и непосредственно в биомассе. Таким способом

Таблица 6.1. Растения, участвующие в биогенном синтезе наночастиц серебра, золота и меди ([25] и цитируемая там литература)

Растение	Состав наночастиц	Форма (морфология) наночастиц	Размер наночастиц
Люцерна (<i>Medicago sativa</i>)	Au	ГЦК двойниковые кристаллы, икосаэдрическая	4–10 нм
	Au	ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины, икосаэдрические и декаэдрические множественные двойники нерегулярной формы	15–200 нм
Губовник линейный (<i>Chilopsis linearis</i>)	Au	–	1.1 нм
Герань (<i>Pelargonium graveolens</i>)	Au	Сферические стержни, пластины, листы, треугольные	21–70 нм
Биомасса хмеля (<i>Hop</i>)	Au	–	Средний радиус в нативной биомассе – 1.7 нм, в этерифицированной биомассе – 9 нм, в гидролизованной биомассе – 2.5 нм
Лемнограсс (<i>Cymbopogon flexuosus</i>)	Au	Треугольные, гексагональные	–
Овес (<i>Avena sativa</i>)	Au	ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины, икосаэдрические и декаэдрические множественные двойники нерегулярной формы, стержнеобразные	–
Турецкий горох (<i>Cicer arietinum</i>)	Au	Треугольные	–
Индийский финик (<i>Tamarindus indica</i>)	Au	Треугольные	–
Пшеница (<i>Triticum aestivum</i>)	Au	ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины нерегулярной формы, стержнеобразные, декаэдрические множественные двойники, икосаэдрические множественные двойники	10–30 нм
<i>Sesbania</i>	Au	Сферические	6–20 нм
<i>Medicago sativa</i>	Ag	Сферические	2–20 нм
Экстракт <i>Quercetin</i>	Ag	–	Радиус 1–1.5 нм
<i>Tetrapanax</i>	Ag	–	< 100 нм
Стручковый перец (<i>Capsicum annuum</i>)	Ag	–	–
Герань (<i>Pelargonium graveolens</i>)	Ag	–	–

Таблица 6.1 (окончание)

Растение	Состав наночастиц	Форма (морфология) наночастиц	Размер наночастиц
Алоэ (<i>Aloe vera</i>)	Au, Ag	Треугольные, сферические	–
<i>Brassica juncea</i>	Au, Ag, Cu	–	–
Крыжовник (<i>Emblica officinalis</i>)	Au, Ag	–	10–20 нм, 15–25 нм
Мелия иранская (<i>Azadirachta indica</i>)	Au, Ag, ядро Ag – оболочка Au	Полидисперсные, пластины, структуры ядро–оболочка	5–35 нм, 50–100 нм
<i>Cinnamomum camphora</i>	Au, Ag	Треугольные, сферические	55–80 нм

получены наночастицы золота в биомассе люцерны *Medicago sativa* [20], губовника линейного *Chilopsis linearis* [32], зернышках *Sesbania* [33] и др. Более того, формирование наночастиц может происходить и *in vivo*. Корни люцерны способны абсорбировать Ag(0) из среды агара и транспортировать их в побеги, где происходит рост наночастицы [34]. Аналогично пустынная ива (*Chilopsis linearis*) всасывает золото (160 мг Au/л в агаре) и синтезирует в корнях, стеблях и листьях его наночастицы со средним размером 0.8, 3.5 и 1.8 нм соответственно [35]. По-видимому, по той же общей схеме (восстановление и абсорбция корнями растения атомарного Au(0), транспортировка в отдельные части растения, рост и коалесценция наночастиц) биомасса культуры *Brassica juncea* после 14 дней роста в почве, обогащенной хлоридом золота, нитратом серебра и хлоридом меди, содержала наночастицы сплава металлов Au, Ag и Cu размером от 5 до 50 нм [33].

Полагают [28], что составные компоненты биоэкстрактов проявляют синергический редуцирующий эффект при формировании наночастиц из ионов металлов. В процессы восстановления в этих системах могут вовлекаться белки, полифенолы, углеводы.

Химические структуры важнейших представителей веществ, выделенных из листьев розового дерева *Dalbergia sissoo*, представлены на схеме 6.1. Установлено, что нафтохиноны [36] и антрахиноны [37] из *F. oxysporum* могут служить эффективными переносчиками электронов при восстановлении металлов. Кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавоон) (см. схему 6.1) – один из компонентов экстракта растений, который был выделен в чистом виде и для которого экспериментально подтверждены восстановительные свойства в системе AgNO₃(Cu(NO₃)₂)-АОТ-*n*-алкан [38, 39]. Предполагают, что одновременно стабилизаторами и восстанавливающими агентами являются и молекулы цитронеллола и гераниола – основных компонентов терпеноидов, присутствующих в высоких концентрациях в экстракте листьев *Pelargonium graveolens* [29, 40]. Хемосорбция белков *P. graveolens* на поверхности наночастиц Ag подтверждена наличием уширенных пиков амидной полосы I (1640 см⁻¹) и эфирной группы C=O (1748 см⁻¹) в FTIR спектрах синтезированного биокомпозита [40].

Как правило, фитопротеины аналогично многим синтетическим полимерам (см. раздел 1.2.4), играют двойственную роль в формировании нанобио-

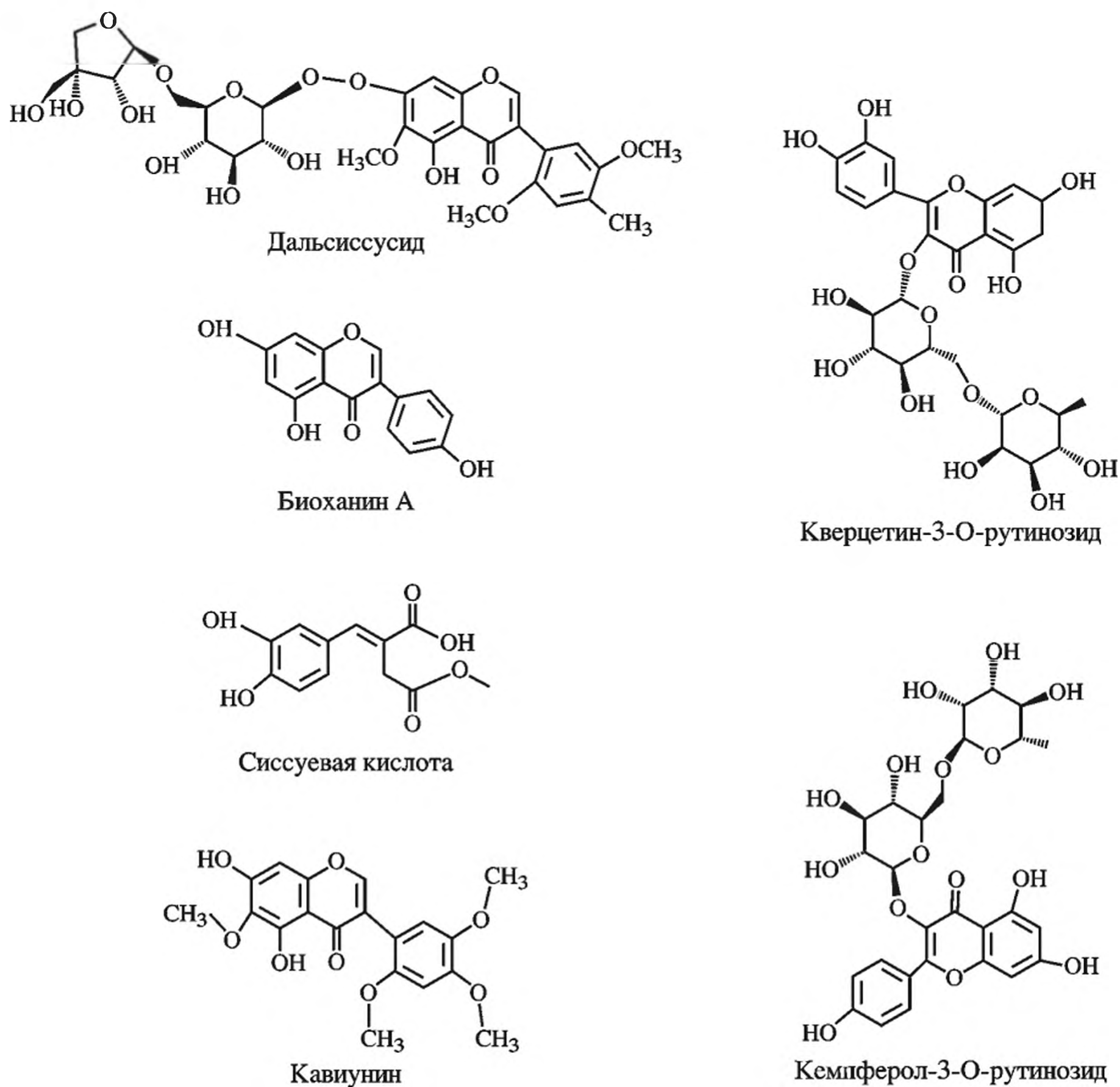


Схема 6.1. Структуры наиболее важных химических компонентов, выделенных из зеленых листьев *Dalbergia sissoo*

композитов. С одной стороны, они проявляют восстановительную способность благодаря наличию аминокислотных остатков, таких как L-триптофан, L-тирозин, L-аргинин, L-лизин, L-аспарагиновая кислота и др., чьи восстановительные свойства продемонстрированы, в частности, по отношению к ионам золота [41, 42]. С другой стороны, наличие различных функциональных групп в составе белков (гидроксильные, карбоксильные, тиольные, аминогруппы и т.п.) способствует их хемосорбции на поверхности наночастиц, важную роль играет при этом и молекулярная масса макромолекулы. Например, фракция водорастворимых белков соевых бобов с молекулярной массой > 5 кД восстанавливает NaAuCl_4 в водной среде и стабилизирует формирующиеся наночастицы, в то время как белки с молекулярной массой < 5 кД хотя и инициируют формирование наночастиц, но оказываются неспособными предотвратить их агрегацию [43]. В этом отношении их поведе-

ние сродни поведению синтетических полимеров, рассмотренных выше (см. раздел 1.2.4).

Другая группа растительных компонентов, активных в синтезе наночастиц, – это полифенолы (катехин галлаты, эпикатехин галлаты, галлокатехин-галлат и др.). Например, водные экстракты листьев и семян *Syzygium cumini* содержат 21 и 36 мг/г полифенолов соответственно. Размеры формирующихся наночастиц зависят от концентрации этих компонентов [44]. При этом увеличение содержания фенольных соединений в экстракте сорго *Sorghum spp.* (2010, 2375 и 2520 мг/л ЭГК² при температурах экстракции 25, 50 и 80 °С) приводило к соответствующему росту интенсивности полосы плазмонного поглощения получаемых наночастиц Ag при 390 нм, что напрямую свидетельствует о том, что именно фенольные соединения являются основными восстанавливающими агентами в этой системе [45].

Согласно данным табл. 6.1, получаемые путем биосинтеза наночастицы характеризуются большим разнообразием формы. Наиболее распространенными являются треугольная морфология, включая усеченную (призматическую), и анизотропные структуры. Такие нанотреугольники могут служить строительными блоками для получения электропроводящих тонких пленок [46]. Биовосстановление HAuCl_4 экстрактом листьев тамаринда приводит к формированию высокоанизотропных плоских треугольных структур, представляющих интерес для оптоэлектроники, фотоники и сенсорных устройств [47].

Отметим, что прецизионный контроль за формой образующихся наночастиц и их размерами в условиях биогенного синтеза³ зачастую трудно осуществим, поскольку неясны до конца механизм восстановления и природа абсорбции протекторных агентов. Тем не менее, как и в химических реакциях восстановления, изменяя состав биоконпонентов и их концентрацию, можно эффективно варьировать морфологию и размер формирующихся наночастиц. Например, по мере увеличения количества экстракта лемнограсса *Cymbopogon flexuosus*, добавляемого к раствору HAuCl_4 , средний размер треугольных и гексагональных частиц уменьшался, в то время как доля сферических частиц по отношению к ним увеличивалась [48]. Средний размер наночастиц золота, синтезированных в присутствии нативной биомассы хмеля, составлял 1.73 нм, а гидролизованная биомасса продуцировала наночастицы диаметром ~2.5 нм [49]. Для наночастиц серебра, полученных обработкой ионов серебра экстрактом стручкового перца *Capsicum annuum L.*, размер наночастиц являлся функцией времени реакции [50]: за 5 ч формировались

² ЭГК – эквивалент галловой кислоты, используемой как стандартное фенольное соединение при спектрофотометрическом анализе общего содержания фенолов.

³ Участие в синтезе биологических молекул, а также перспектива дальнейшего использования синтезированных гидрозолей в медицине определяет ряд дополнительных требований, предъявляемых к условиям синтеза: осуществление при комнатных температурах, среды со значениями pH, близкими к нейтральному, устойчивость получаемых гидрозолей в среде, содержащей хлорид натрия в концентрациях, близких к биологическим жидкостям. Последнее требование является одним из наиболее трудно реализуемых на практике: хлорид натрия – электролит, вызывающий коагуляцию коллоидов. Кроме того, в получаемых гидрозолях не должно быть вредных и токсичных примесей, особенно ионного серебра в связи с его высокой токсичностью по отношению к клеткам организма.

сферические частицы диаметром 10 ± 2 нм, а увеличение продолжительности процесса до 9 и 13 ч приводило к наночастицам размерами 25 ± 3 нм и 40 ± 5 нм соответственно.

Отметим, что оптимизация условий синтеза в присутствии биомассы *Tetrapanax* позволяла получать нанобиокомпозиты серебра с содержанием до 1.8 мас. %, а антимикробная активность (минимальная концентрация ингибирования) биогенного композита составляла 14.1 и 28.1 мг (Ag) л⁻¹ для *E. coli* и *Candida albicans* соответственно [51], что было сопоставимо с действием коллоидного серебра. Антибактериальная активность биосинтезированных наночастиц серебра, полученных с использованием водного латекса *Calotropis gigantea* L., по отношению к патогенным микроорганизмам, таким как *Bacillus cereus*, *Enterococci* sp, *Shigella* sp, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, значительно превышала биоактивность латексного экстракта исходного растительного сырья [52]. Аналогичное изменение происходило и в цитотоксических свойствах, протестированных на линии клеток HeLa со значениями LC50 91.3 и 311 мкг для Ag/бионанокомпозита и латексного экстракта *Calotropis gigantea* L. соответственно. Формирование конъюгата наночастицы серебра–полипептид сопровождается не только увеличением антимикробной активности, но и существенным расширением спектра антимикробного действия исходного полипептида [53].

В целом скорости биосинтеза ниже, чем в реакциях химического восстановления, а времена реакции могут составлять до десятков часов; однако в некоторых случаях кинетические параметры могут быть сопоставимы [54]. Интересно отметить, что восстановление ионов Au(III) растительными сурфактантами из кокосового и касторового масел происходит в течение нескольких минут без добавления специальных восстанавливающих и стабилизирующих агентов [55]. В то же время при использовании химического сурфактанта бутиламмоний бромида наноструктуры Au формируются лишь на следующий день.

Преимуществами растительного сырья или его экстрактов по отношению к химическим или физическим методам синтеза нанокомпозитов являются простота и минимизация числа технологических циклов, возможность реализации принципов “зеленой химии” на всех стадиях синтеза, включая формирование нетоксичных биосовместимых продуктов, пригодных для биомедицинского применения. Мягкие условия синтеза, водные среды, достаточно высокие выходы продуктов делают такие процессы привлекательными для масштабирования и получения нанобиокомпозитов в больших количествах (например, в случае восстановления ионов серебра экстрактом твердой биомассы масличной пальмы *Elaeis guineensis*), хотя формирующиеся наночастицы имеют широкое распределение по размерам – от 5 до 50 нм [56]. Крупномасштабному производству способствует и тот факт, что многие виды растительного сырья используются в промышленных целях. Наглядным примером могут служить отруби сорго (*Sorghum spp*), находящие применение в производстве спирта и других промышленных продуктов. Недавно было обнаружено, что экстракты сорго проявляют эффективные восстановительные свойства по отношению к ионам серебра и железа и способны обеспечить значительную устойчивость коллоидов [45].

6.1.2. Микробиологический синтез наночастиц металлов

Бактерии, в отличие от растительных объектов, хотя и требуют специальной стадии клеточной культивации, характеризуются селективностью и высоким уровнем молекулярного контроля метаболических процессов, обеспечивающего воспроизводимый синтез наночастиц определенных размеров и структуры. Само эволюционное развитие микроорганизмов создавало предпосылки для продуцирования ими пространственно организованных наноматериалов. Среди приобретенных микроорганизмами механизмов следует отметить, в частности, хемолитографию и использование высокодисперсных частиц для специальных целей, в том числе для детоксикации [57]. Например, сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты, тиосульфаты, сульфиты и другие серосодержащие соединения в окисленной форме до сульфидов. Некоторые виды микроорганизмов синтезируют неорганические наноструктуры и интегрируют их в функциональные компоненты. Так, магнитотактические бактерии содержат внутриклеточные цепи нанокристаллов магнетита – магнитосомы (рис. 6.2).

В зависимости от вида бактерии размер магнитосом может изменяться от 35 до 120 нм. Биологический механизм формирования магнитосом контролирует аккумуляцию железа и биоминерализацию магнитных кристаллов с характерным размером и морфологией внутри мембранных везикул, состоящих из липидных бислоев. От синтетических магнитных частиц их отличает структурная совершенность и однородность. Сочетание магнитосом с биоактивными веществами, такими как нуклеиновые кислоты, ферменты, антитела и др., позволяют получать материалы с возможностью магнитной манипуляции составных биокomпонентов и обеспечивают способность, например, птиц и рыб ориентироваться в слабом (до 0.25 Э) геомагнитном поле Земли [58].

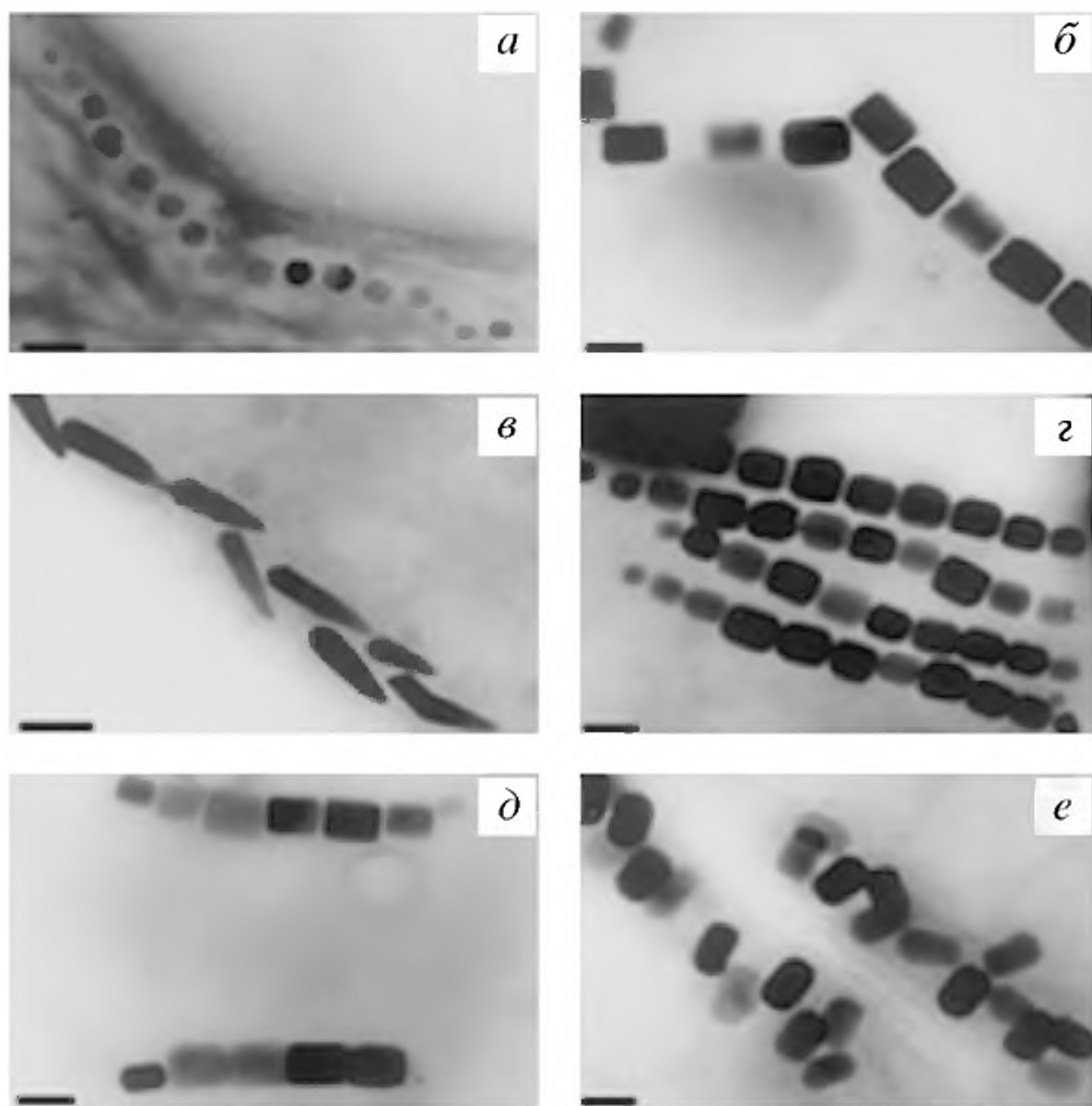
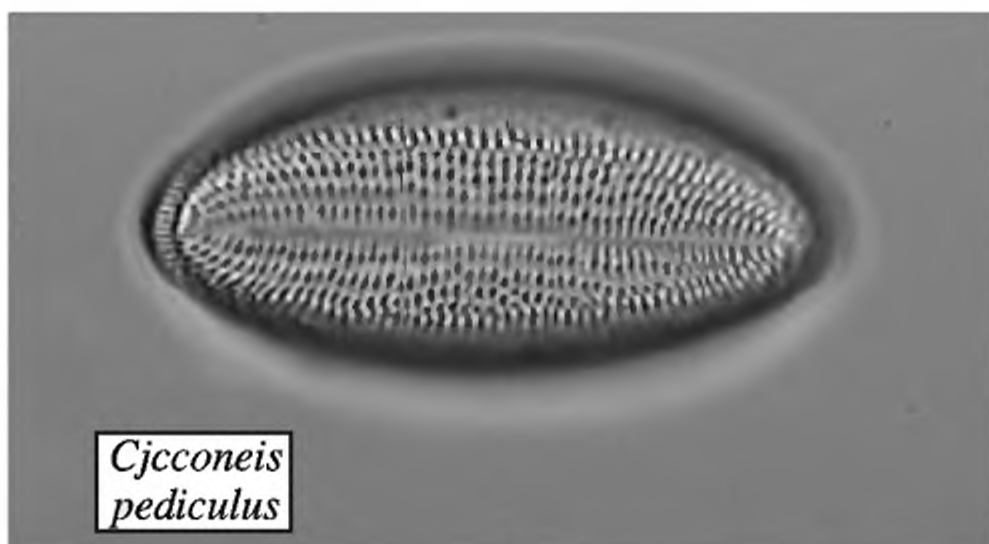
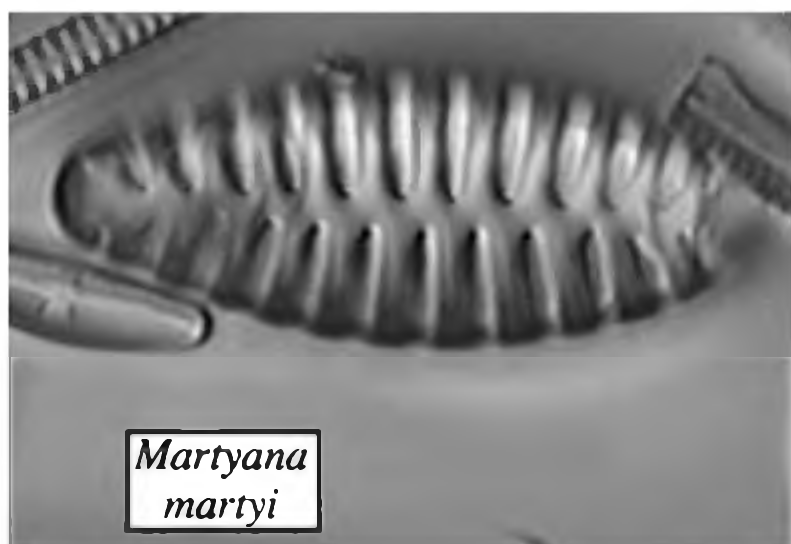
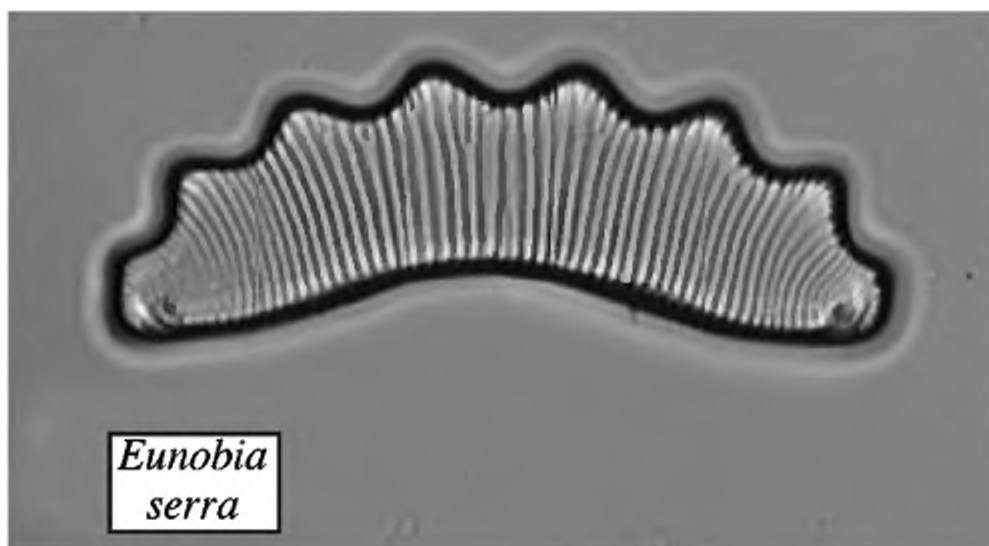
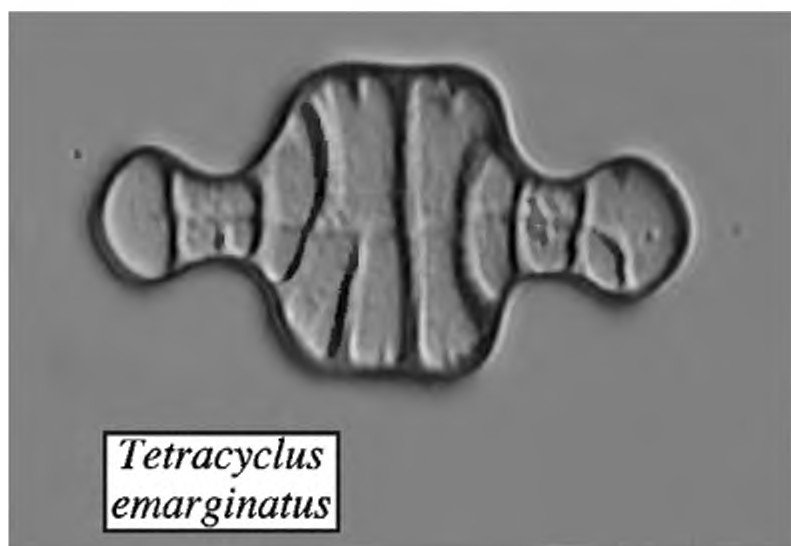


Рис. 6.2. Электронные микрофотографии кристаллической морфологии и внутримолекулярной организации магнитосом, содержащихся в различных магнитотактических бактериях

Кубооктаэдрические (а), удлиненные гексагонально-призматические (б, в, д, е) и булитообразные (в) формы магнитных кристаллов с формированием одиночных (а–в), двучпочечных (д), мультипочечных (е) и нерегулярных (е) структур. Шкала – 100 нм

a



б

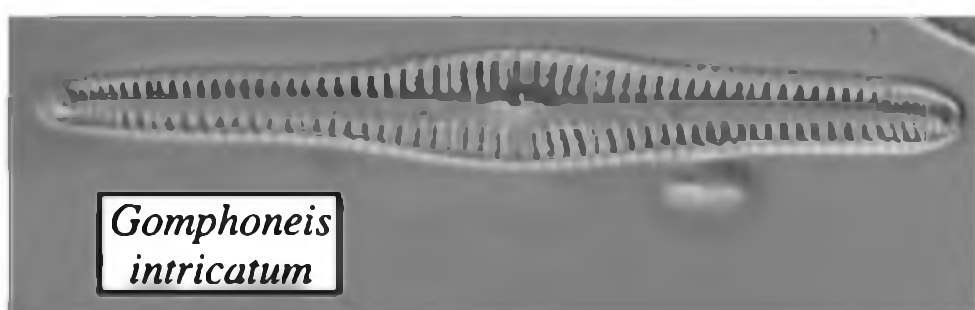
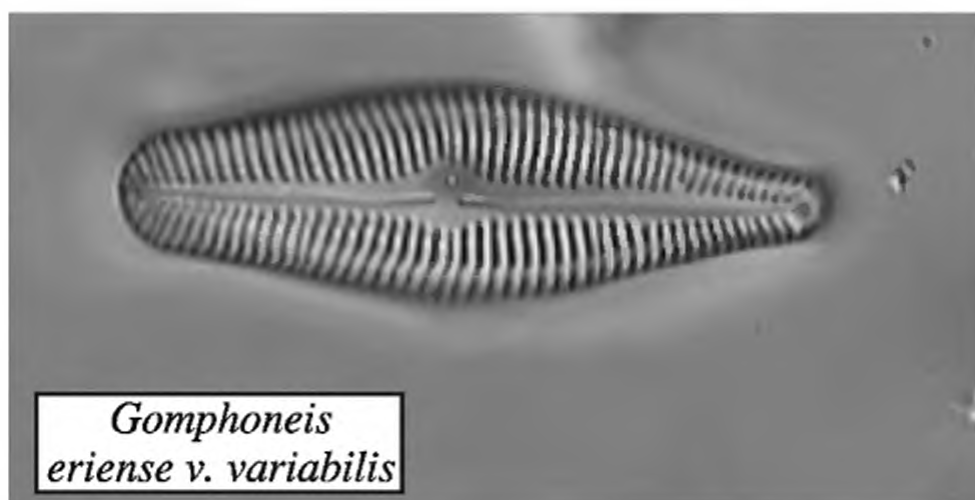


Рис. 6.3. Семейства (а) и виды (б) диатомей

Многообразие форм отложения наноразмерных блоков минеральных кристаллов в клеточной или внеклеточной матрице живых организмов наглядно демонстрируют различные виды диатомей (рис. 6.3) [59]. Диатомеи относятся к отделу гетероконтных (разножгутиковых) водорослей, образуя класс *Bacillariophyta*, и состоят из одной клетки размером от 2 мкм до 2 мм, некоторые виды образуют колонии [60–62]. Каждая клетка окружена уникальной клеточной стенкой из аморфного конденсированного кремнезема – панцирем, напоминающим чашки Петри (большая створка – эпитека, меньшая – гипотека) [63, 64]. Каждая из створок такого панциря содержит дополнительные

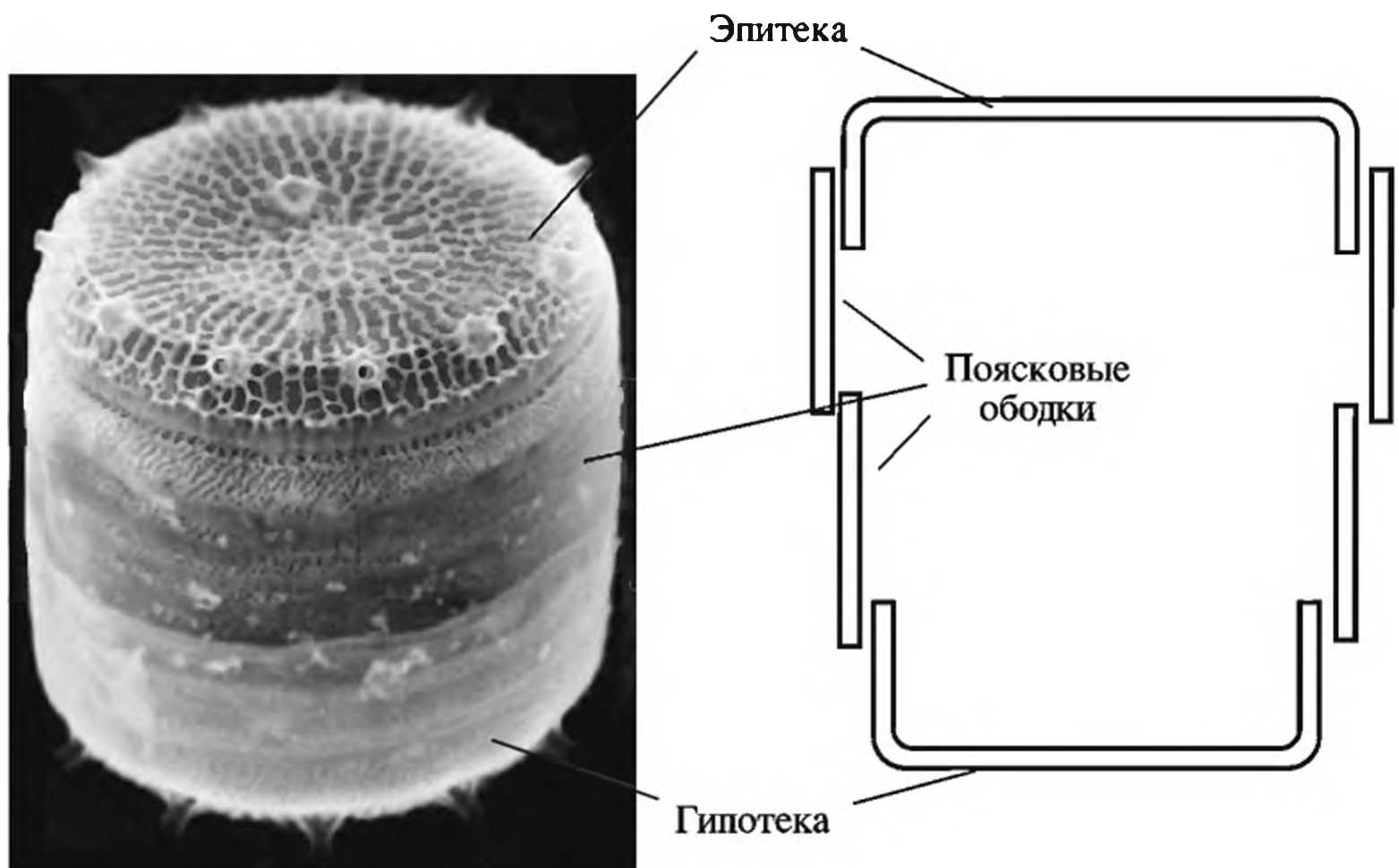


Рис. 6.4. Кремнеземные компоненты клеточной стенки диатомей *Thalassiosira tumida*

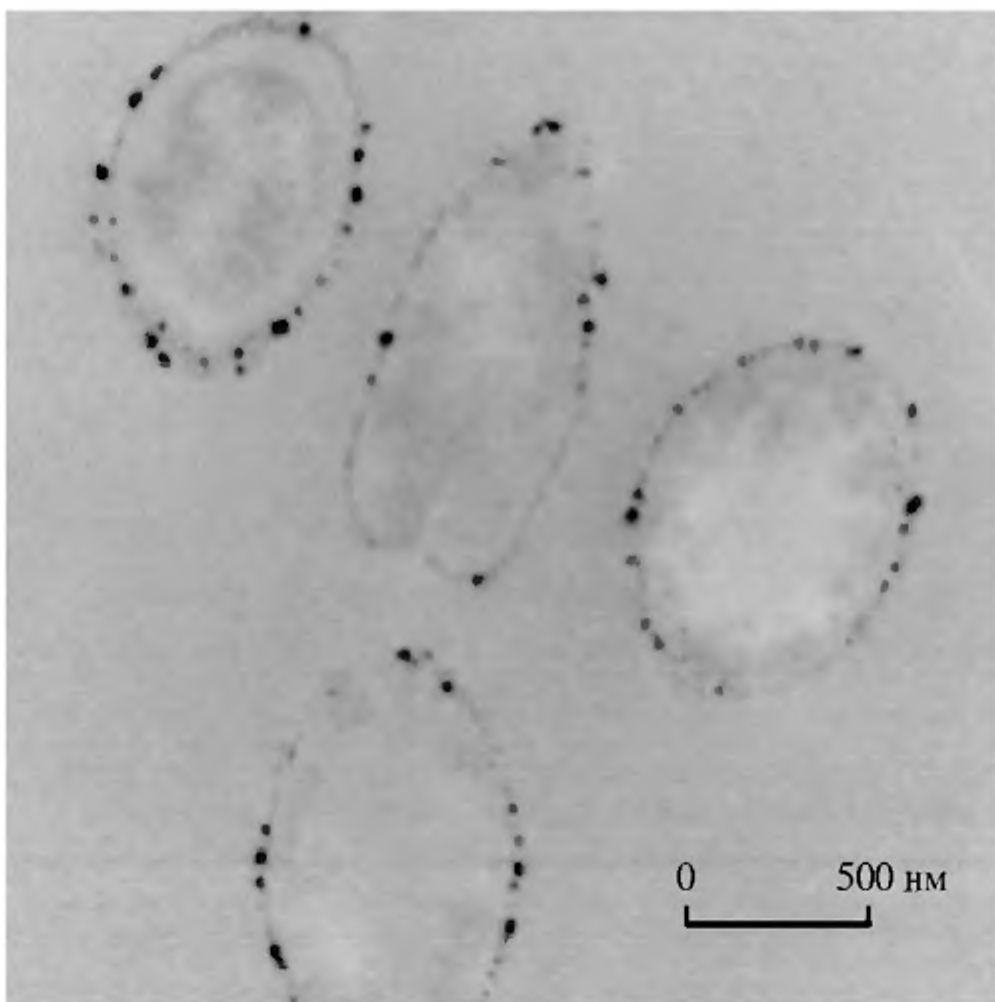


Рис. 6.5. Наночастицы Pd(0) в клеточном и внеклеточном пространстве *Shewanella oneidensis*

кольцевые структуры – поясковые ободки (рис. 6.4). В жизненном цикле диатомеи можно выделить три стадии, связанные с преобразованием кремниевой кислоты (КК) в кремнистую створку: захват КК клеткой из окружающей среды, ее транспорт внутри цитоплазмы и построение новой створки.

Высокоспецифические структуры – ферменты и белки, входящие в состав бактериальных мембран, обеспечивают столь же специфические взаимодействия с реакционными компонентами в ходе биосинтеза нанокомпози́тов и способствуют высоким выходам продуктов. Клетки бактерий могут служить как восстанавливающим агентом, так и матричным носителем для наночастиц. Так, экстракт бактериальной культуры *Rhodopseudomonas capsulata*, содержащий 65% белка, 20% растворимых полисахаридов и 7% липидов, проявляет биоредуцирующую активность в реакции $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(0)}$ [65, 66].

При этом, изменяя концентрацию HAuCl_4 в интервале от $2.5 \cdot 10^{-4}$ до $4.0 \cdot 10^{-4}$ М, можно контролировать форму наночастиц от сферической (10–20 нм) до нанопроволок (50–60 нм) соответственно [66].

В целом основные факторы регулирования размера и формы наночастиц в биосинтетических методах аналогичны рассмотренным выше для химического восстановления (концентрация ионов металла и белков в экстракте, рН среды, время реакции и т.д.). Конечно, необходимо при этом учитывать, что наряду со специфической адсорбцией белков имеют место и неспецифические взаимодействия, приводящие, например, к изотропному росту наночастиц. И напротив, при варьировании соотношения $[\text{HAuCl}_4]/[\text{экстракт}]$ в системе грибковой линии *Rhizopus oryzae* образуются различные формы наночастиц золота: треугольные, гексагональные, пентагональные, сфероидальные, сферические, ежеобразные, двумерные нанопроволоки и наностержни [67]. Выход последних, например, составлял 70–80%. Количество адсорбированного металла может достигать 25% от массы сухого вещества микробных клеток [68].

Интересно, что в случае бактерии *S. oneidensis* при низких концентрациях прекурсора имело место исключительно внутриклеточное формирование наночастиц, а при высоких – в основном наблюдали осаждение на стенках клеток, при этом размеры наночастиц были достаточно крупными – до 100 нм и более [69]. Сообщается также и об отложении $\text{Pd}(0)$ в периплазматическом пространстве *S. oneidensis* (рис. 6.5). [70].

Заметим, что если биосорбция ионов металлов микроорганизмами характеризуется достаточно высокими скоростями, то процессы биоредукции протекают значительно медленнее и в некоторых случаях для повышения их эффективности необходимо использование доноров электронов, например H_2 , формиата, лактатов, пируватов и др. [69, 70]. Добавление внешнего донора электронов требовалось и для синтеза наночастиц Pd при использовании бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* [71]. Заметно высокие скорости восстановления Au(III) *Pyrobaculum islandicum* в присутствии H_2 связывают с действием гидрогеназ [72]. Интересным является подход, когда ферментация *Clostridium pasterianum* в анаэробных условиях приводит к генерации H_2 , который затем принимает участие в восстановлении Pd(II) до $\text{Pd}(0)$ с последующим его осаждением на стенках клетки и в цитоплазме бактерии [73]. Более того, водород, получаемый таким способом, может дополнительно служить донором H_2 в каталитической активности $\text{Pd}(0)$. Таким образом, эффективный катализатор может быть получен в одну стадию.

Обычно процессы восстановления ионов металлов бактериями проводят в анаэробных условиях и в целом они более продуктивны, чем аэробные процессы [74]. Хотя эффективные примеры последних также известны; они реализуемы и важны с практической точки зрения, например биовосстановление HAuCl_4 цианобактериями [75, 76] или же *Bacillus subtilis* [77].

Промежуточным продуктом в ходе формирования внутриклеточного $\text{Au}(0)$ является Au(I) -сульфидный комплекс [75]. Наночастицы $\text{Pd}(0)$ получены как в аэробных, так и анаэробных условиях [70] под действием *S. oneidensis*. ПЭИ, или аминообогащенные катионные полиэлектролиты действуют как связующие молекулы и как восстанавливающие агенты при синтезе Au -бактериальных нанокомпозитов, аналогично тому, что имеет место в синтезе

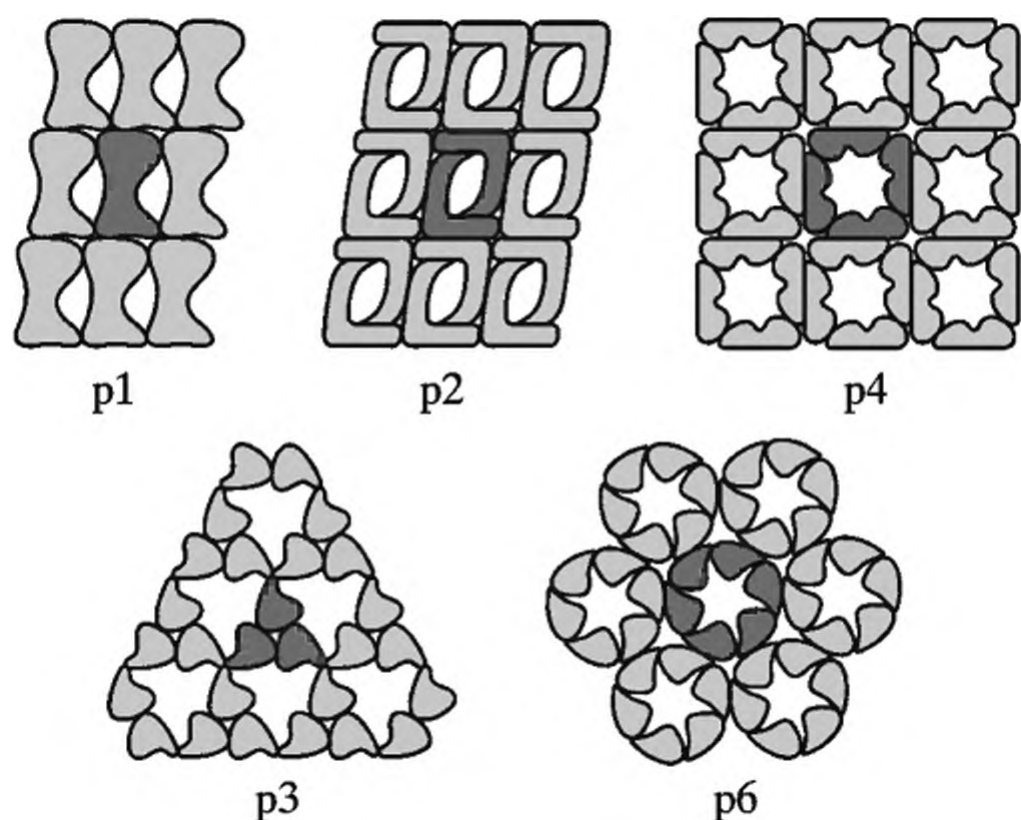


Рис. 6.6. Бактериальные поверхностные слои (S-слои) с диагональной (p1, p2), квадратной (p4) или гексагональной (p3, p6) симметрией

состояния [81]. В качестве потенциальных антимикробных и противовирусных агентов особое внимание исследователей привлекают водорастворимые металл-полимерные нанокомпозиты, включающие наночастицы серебра и других металлов.

Часто в синтезе высокоорганизованных бионанокомпозитов целым бактериальным клеткам предпочитают отдельные биологические молекулы. Биотемплаты наряду с широким варьированием формы и размеров обнаруживают воспроизводимые шаблонные структуры, что делает их идеальными матрицами для отложения наночастиц. В качестве таких биомолекул для получения, например, металлических наностержней и нанопроволок используют ДНК [82, 83], вирусы [84]. Среди белков успешно металлизированы бактериальные S-слои [85] и жгутиковые волокна [86, 87]. Бактериальный жгутик имеет толщину 10–20 нм и длину 3–15 мкм. В частности, S-слои, входящие в состав клеточной стенки большинства бактерий, представляют собой регулярно уложенные белковые субъединицы и являются наиболее распространенными структурами в прокариотических организмах. Они состоят из множественных копий отдельных полипептидов, которые спонтанно формируют высокорегулярные нанопористые суперрешетки различной симметрии (рис. 6.6).

С использованием *Bacillus sphaericus* на поверхности S-слоя с квадратной периодичностью получены наночастицы золота размером 4–5 нм и расстоянием друг от друга 13 нм [88]. Гексагонально упакованные S-слои *D. radiourans* [89] позволяют получать организованные структуры микронных размеров из регулярно расположенных наночастиц золота, полностью воспроизводящие строение биотемплата. Интересно отметить, что из равной смеси цитрат-стабилизированных наночастиц размерами 5 и 10 нм S-слоем связывается исключительно коллоид размером 5 нм, а при адсорбции частиц диаметром 20 нм дальнедействующий порядок нарушается. В зависимости от формы и электростатических свойств биотемплата формируются нанобиокомпозит-

Au-композитов другими способами [78, 79]. В ходе восстановления HAuCl_4 с помощью ПЭИ в растворе бактериальные волокна постепенно приобретают пурпурную окраску, что указывает на формирование наночастиц Au на волокнах [80]. Белковое окружение способствует продуцированию сложно-организованных (как по составу, так и по форме) продуктов. Так, при попадании в организм человека и животных ионное серебро связывается Ag-аффинными биополимерами и быстро восстанавливается биологическими субстратами до высокодисперсного металлического

ные материалы различной пространственной организации [59]. Важно, что для модификации топографических или химических свойств S-слоя требуется лишь конструирование одного гена.

Методами молекулярной инженерии биологических молекул создают темплаты, обладающие большим сродством к определенному иону металла, например к ионам Au(III) или Au(I) [90, 91]. Введение гистидинового остатка в флагеллярный белок благодаря комплексообразованию Au(I) с аминоксидольными группами приводит к контролируемому формированию наночастиц Au(0) диаметром 5 нм. Нативный флагеллин *Desulfovibrio desulfuricans* проявляет высокое сродство к Pd(II)-комплексам за счет азотсодержащих лигандов; белковые волокна полностью покрываются наночастицами Pd(0), в то время как попытки синтеза Au(0) в аналогичных условиях были безуспешны [87]. Генная манипуляция пептидной последовательности RP437 FliC *E. coli* позволяет получить линию RP437CysFliC с содержанием до 12 добавленных цистеиновых остатков на флагеллиновый мономер. Наличие цистеиновых тиольных групп способствует иммобилизации наночастиц Au(0) на поверхности бактериальных флагеллярных волокон. Флагеллин-связанные наночастицы обнаруживают высокую стабильность в течение нескольких месяцев, их размеры находятся в пределах 20–50 нм, наиболее подходящих для каталитического применения нанокмполитов золота. В этом аспекте важно также и то, что, формирование Au–S-комплексов, как известно, увеличивает каталитическую активность таких систем [92] в реакциях гидрирования альдегидов.

Одно из важных свойств бактерий – способность восстанавливать или окислять элементы, включая токсичные металлы и радионуклиды, в следовых количествах. Благодаря такому свойству они могут применяться для биоремедиации *in situ* металл-загрязненных почв и воды, а также для извлечения драгоценных металлов из разбавленных отработанных растворов [93]. К ранним работам в этой области относится утилизация Pd(II) из растворов в виде Pd(0) [94] с использованием сульфатредуцирующих бактерий. *D. desulfuricans* проявляет биоредуцирующую активность по отношению к ионам металлов в среде жидких отходов, а также в сточных водах отработанных автомобильных катализаторов [95, 96]. Процессы восстановления проводят в электро-реакторах, содержащих бактериальные клетки, иммобилизованные на внешней поверхности Pd–Ag электрода. Водород образуется электрохимически, и его транспорт осуществляется через мембрану электрода. Аналогичная система была использована для селективной утилизации Au(0), Pd(0) и Cu(II): вначале восстанавливали Au(III) нативной биокulturой *D. desulfuricans*, затем извлекали Pd предпалладированной массой и, наконец, используя выделяющиеся газы из бактериальной культуры, осаждали Cu(II) в виде гидроксида и сульфатов [97].

Живые клетки обнаруживают повышенную способность к восстановлению, из чего следует, что некоторые ферменты остаются активными и при низких (2–3) значениях pH. В то же время извлечение Pd из отходов (лома) электронных устройств было неэффективным, поскольку в них, как правило, содержится большое (до 25 мас. % и более) количество ионов Cu^{2+} , являющихся ингибитором гидрогеназ [97]. Если использовать бактериальные клетки, которые подвергались предпалладированию, то Pd(0) “зародыши”

могут выступать в качестве катализатора дальнейшего химического восстановления Pd(II) из Cu(II)-содержащих растворов. В этом случае извлечение палладия уже не является ферментативным; происходит автокаталитический рост Pd(0) кластеров на клетках. Это же справедливо и для *E. coli* [98], однако бактериальные культуры *C. necator* и *Cupriavidus metallidurans* восстанавливали Pd без предпалладизации [99].

Биодеструктурируемые полисилилэфиры получают этерификацией полигидросилоксанов кислотами в присутствии Pd(OAc)₂, из которого при этом формируются наночастицы Pd [100].

Биоминаерализация может быть связана также с диссимиляторным восстановлением металлов. Например, в условиях анаэробного дыхания Fe(III) как электронный акцептор выделяет Fe(II), который, в свою очередь, участвует в формировании минеральных фаз, таких как магнетит, виванит или сидерит [101]. Другие продукты микробиологической активности могут включать оксиды марганца, силикаты, фосфаты и др. Прямой трансформацией примесей тяжелых металлов и радионуклидов в наноразмерные минеральные фазы является ферментативное восстановление ионов U(VI) до U(IV) [102, 103], а также ионов Au(III), Ag(I), Tc(VII), Cr(VI), Se(VI)/(IV) и Pd(II) [104].

6.1.3. Ферментативный синтез в формировании наночастиц

Основные проблемы при использовании биологических систем связаны с трудностями контроля дисперсности частиц и их морфологических характеристик, сложностью выделения биологического материала и др. Разрабатываются подходы ферментативных путей синтеза наночастиц металлов. Например, водный раствор AuCl₄⁻ подвергали восстановлению с помощью очищенного фермента сульфитредуктазы, выделенного из грибка *Fusarium oxysporum* [105]. Формирование и стабилизация наночастиц осуществлялись *in situ* в присутствии пептида фитохелатина⁴. Аналогичным образом из *Fusarium oxysporum* выделяли нитратредуктазу, катализирующую восстановление нитрата серебра до наночастиц серебра [106]. В состав активного центра этого фермента, как и в случае вышеупомянутой сульфитредуктазы, входит никотинамидадениндинуклеотидфосфат (NADPH). Как предполагают, для каталитического формирования наночастиц необходимо окисление NADPH до NADP⁺ в ходе промежуточных процессов образования Au²⁺ и затем металлического золота [105].

Гидрогеназная активность *D. desulfuricans* и *E. coli* установлена в биосинтезе наночастиц Pd(0) [94, 107] и Au(0) [74]. Хотя процесс восстановления Au(III) частично подавляется ионами Cu(II) – известными ингибиторами периплазматических, но не цитоплазматических гидрогеназ, все же окончательный механизм биохимических путей формирования и роста наночастиц Au(0) остается неясным. Роль различных гидрогеназ в восстановлении Pd(II) изучена детально и для *Desulfovibrio fructosivorans* [108]. Ферменты служат

⁴ Общая структура фитохелатина – (γ-Glu-Cys)_n-Gly, *n* = 2–11. В переводе с греческого применительно к этому пептиду “phyto” означает присутствие в растениях, а “chelatin” – способность к формированию хелатных комплексов со многими металлами, включая ионы Cd(II), Pb(II), Zn(II), Sb(III), Ag(I), Ni(II), Hg(II), HAsO₄²⁻, Cu(II), Sn(II), SeO₃²⁻, Au(I), Bi(III), Te(IV), W(VI).

Таблица 6.2. Биоредуцирующие агенты, участвующие в биосинтезе нанокompозитов по [29, 109–120]

Наночастица	Микроорганизм	Размеры и форма наночастиц, нм	Условия	Источник
Бактерии				
Ag(0)	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	35–46, >200	AgNO ₃	[109]
Ag(0)	<i>Lactobacillus sp.</i>	20–50, >100, 15 и 500	AgNO ₃	[110]
Au(0)	<i>Rhodopseudomonas capsulata</i>	10–20	HAuCl ₄ , внеклеточно	[66]
Au(0)	<i>Escherichia coli</i> , <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	20–50	2 мМ HAuCl ₄ , периплазматическое пространство, поверхность клеток, внутриклеточно	[74]
Au(0)	<i>Shewanella oneidensis</i>	< 10	HAuCl ₄ · 3H ₂ O, внутриклеточно	[69]
Au(0)	<i>Bacillus subtilis</i>	5–25	AuCl	[114]
Au (0)	<i>Shewanella algae</i>	10–20	Au(III), анаэробные условия	[115]
Au(0)	<i>Lactobacillus strains</i> (buttermilk)	25–50, >100	HAuCl ₄	[110]
Au(0)	<i>Thermomonospora, actinomycetes</i>	7–12	Внеклеточно	[118]
Au(0)	<i>Rhodococcus actinomycetes</i>		Внутриклеточно	[119]
Дрожжевые микроорганизмы				
Ag(0)	Линия МКУЗ	2–3	Ag ⁺ , внеклеточно	[111]
Грибковые микроорганизмы				
Ag(0)	<i>Verticillium sp.</i>	2–20	Внутриклеточно на стенках клетки	[112]
Ag(0)	<i>Fusarium oxysporum</i>	2–50	Внеклеточно	[113]
Au(0)	<i>Colletotrichum sp.</i>	8–20	HAuCl ₄	[29]
Au(0)	<i>Verticillium sp.</i>	2–20, 25	Au(III), внутриклеточно	[116]
Au(0)	<i>Fusarium oxysporum</i>	20–40	Внеклеточное восстановление	[117]
Au(0)	<i>Rhizopus oryzae</i>	50–70, треугольные, гексагональные, пентагональные, сферические, нанопроволоки, наностержни	HAuCl ₄ · 3H ₂ O, внеклеточное восстановление	[67]
Au(0)	<i>Fusarium oxysporum</i>	7–20	HAuCl ₄ , сульфитредуктаза in vitro	[105]
Au-Ag сплав	<i>Fusarium oxysporum</i>	8–14	Внеклеточное восстановление	[120]

Таблица 6.2 (окончание)

Наночастица	Микроорганизм	Размеры и форма наночастиц, нм	Условия	Источник
Растения				
Ag(0)	<i>Pelargonium graveolens</i> (экстракт листьев)	16–40	10 ⁻³ М водный раствор AgNO ₃	[40]
Ag(0)	<i>Dalbergia sissoo</i>	5–55, сферические	AgNO ₃	[28]
Au(0)	<i>Dalbergia sissoo</i>	50–80, сферические, треугольные, гексагональные	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	[28]

источниками электронов для процесса восстановления и центрами нуклеации и роста частиц.

Таким образом, восстановительные реакции с участием биоредущих агентов различной природы являются эффективными методами получения бионаноконпозитов. Некоторые этих агентов представлены в табл. 6.2.

6.2. Золь-гель процесс – путь получения темплатосинтезируемых бионаноконпозитов

Стеклокерамика под названием Bioglass® введена в биопрактику с начала 1970-х годов [121]. Однако, скорее всего, впервые капсулирование активных ферментов в оксидную матрицу было осуществлено в 1990 г. смешением биомолекул с прекурсорами золь-гель процесса [122]; после чего буквально в течение нескольких лет было разработано множество различных видов гибридных биокерамических материалов такого типа. В настоящее время инкорпорирование биоактивных веществ в керамический гель является широко распространенным методом формирования бионаноконпозитов. Биокерамика является идеальным материалом, поскольку обладает (см. главу 3) большой жесткостью, механической прочностью на излом и ударной вязкостью. Неорганические матрицы включают оксиды кремния, титана (например, TiO₂–целлюлоза), циркония и др. Такие композиты могут получаться и сухим методом в виде ксерогелей или измельченных порошков. На их основе можно создавать биосенсоры и ферментные электроды, капсулирующие агенты для доставки лекарств, адсорбенты для фармацевтической и косметической промышленности, фотокатализаторы для очистки воздуха и воды и др. Бионеорганические гибридные наноструктуры имеют оптические, электронные и механические свойства неорганических материалов и низкую стоимость природных биоматериалов; они уже находят потенциальное применение не только в биомедицинских целях, но и как оптические [123–127], магнитные [128, 129], каталитические и др. [130] материалы.

Органические полимеры – широко используемые для замены мягких тканей материалы. Они, хотя и не обладают биологической активностью, чаще

всего биотолерантны. Умеренные температуры и мягкие условия гидролиза и конденсации–полимеризации мономерных алкоксидов металлов и металлоидов позволяют на стадии получения матрицы захватывать в ловушку молекулы белков без их денатурации. Высокая стабильность инкорпорированных таким образом биомолекул, инертность и большая площадь удельной поверхности матрицы, ее пористость и оптическая прозрачность облегчают процедуру гетерогенизации, не требуя ковалентного связывания белковой молекулы, и придают привлекательность золь-гель вариантам иммобилизации белков, включая и целые клетки [131].

Еще одно из распространенных применений рассматриваемого подхода в биомедицинских целях – покрытие поверхности имплантов из металлических (чаще всего титановых типа Ti_6Al_4V) сплавов органическим полимером, что облегчает их интеграцию в костную ткань и связывание с ней. Установление механизма биосовместимости, а также влияния динамики физиологических процессов занимает важное место в конструировании границы раздела имплант–хозяин. Хотя титановые сплавы обладают коррозионной устойчивостью, ионы металлов могут высвободиться в физиологической среде, а это может оказывать неблагоприятное воздействие на организм (особенно это относится к ионам ванадия). Био- и гемосовместимые полимерные материалы (матрицы) и покрытия для реконструктивных технологий должны обладать тонким равномерным тканевым слоем функционализированной поверхности, микрофрагменты которой отличаются возможностью целенаправленного изменения гидрофильно-гидрофобного баланса с тем, чтобы способствовать многоточечному взаимодействию поверхности с адсорбированными белковыми компонентами плазмы, а также обладать сетью макропор для роста ткани в трех измерениях.

Здесь мы ограничимся лишь кратким анализом основных подходов и перечислением получаемых материалов, поскольку эта область науки развивается очень интенсивно.

6.2.1. Биомедицинские нанокompозиты

Бионанокompозиты, состоящие из керамики и рассасывающегося полимерного импланта, оказались перспективными для регенерации костной ткани [132]. Один из типичных примеров – нанокompозиционный материал на основе стеклокерамики и нановолокнистого деградируемого полимера поли(молочной кислоты) (ПМК) [133, 134], может быть инкапсулирован в мезоструктурированные микросферы и клетки [135]. Примеры постсинтетической модификации керамики (после аэрозольной сушки и удаления сурфактанта) редки. Этот путь в основном использован для разработки целевой доставки лекарств – создание инкорпорированных форм ибупрофена [136], триклозана, доксорубина [137], алендроната, золедроната [132] и др. и биокomпонентов (фосфолипидные липосомы, трансмембранные белки) [138, 139]. Белки – такие, как медь-цинковая супероксиддисмутаза, миоглобин, гемоглобин и бактериородопсин – инкапсулированы в пористую силикагелевую матрицу, приготовленную методом золь-гель синтеза и хорошо удерживающую эти биомолекулы потери их ферментативной активности и без изменения спектральных свойств [140]. Матрица обеспечивает подход малых

молекул к реакционному центру и транспорт продуктов реакции, прочно удерживает белковые молекулы в порах.

Этим же путем гетерогенизируют глюкозооксидазу и пероксидазу, использующиеся в качестве активного твердофазного сенсорного элемента для детекции глюкозы, и связывают антитела для потенциального использования в медицине, иммунохроматографии, иммуносенсорике и т.п. Например, захваченные в ловушку оксидной сетки иммуноглобулины сохраняют способность связывать антигены (в частности, 2,4-динитрофенилгидразин) из раствора. Детально изучены атразинсвязывающие свойства оксидной матрицы, допированной 10% ПЭО и включающей моноклональные антиатразиновые антитела [141]. Такая матрица “узнавала” в растворе и связывала широко используемые атразиновые гербициды. Важно, что выщелачивания антител, как и неспецифической физической сорбции атразина керамической матрицей, не происходило. Не наблюдалось при этом и падения активности, по крайней мере в течение 2 мес, тогда как в растворе активность в этих условиях снижалась до 40%.

Антитела, инкапсулированные в эти частицы, могут быть использованы в качестве сенсора для определения специфических антигенов [140]. Известны примеры [142] первых успешных попыток захвата каталитически активных антител силикагелевой матрицей и их использования: антитела 14D9, заключенные в такие матрицы, катализируют различные реакции, включая гидролиз циклических ацеталей, кеталей, эпоксидов и др. Пероксидаза, захваченная в наночастицы кремнезема, проявляет высокую по сравнению с неиммобилизованными ферментами стабильность при изменении температуры и pH. Инкапсулирование ферментов в наночастицы силикагеля позволяет пополнять ферментный дефицит в живых системах и использовать их в медицине без риска аллергии или протеолитической реакции практически с нулевой выщелачиваемостью. Перечислим еще некоторые преимущества таких материалов: повышенная термическая и pH стабильность, предотвращение выщелачивания захваченных белков, протекание ферментативной реакции, за которой удобно следить с помощью спектральных методов (как в порах, так и в объеме матриц), практичное хранение, возможность многократного использования и др. Кроме того, эти системы позволяют широко контролировать морфологию и размеры частиц.

Липидные бислойные везикулы с внутренними водными ячейками широко используются как модели биомембран в супрамолекулярной химии. Их часто применяют как нанокапсулы для доставки лекарств или трансфекции генетических конструкций нуклеиновых кислот, ферментов, а также для дизайна функциональных супрамолекулярных устройств.

Золь-гель метод реализован и для иммобилизации ферментов, действующих как биореакторы [143], для чего используются химически активные концевые группы ферментов и активные связи допантов керамики, например $-\text{Sn}-\text{Cl}$. Процесс синтеза таких материалов может быть представлен схемой 6.2. По такому механизму иммобилизована, например, внутри нанотрубок темплатносинтезированного TiO_2 алкогольдегидрогеназа, которая (кофактор NAD^+ , фосфатный буфер, pH 8) активна при окислении этанола. Поскольку нанотрубки открыты с обоих концов, такая конфигурация позволяет использовать их как нанореактор проточного типа. Подобные примеры весьма многочисленны [144–150], включая и ковалентное связывание анти-

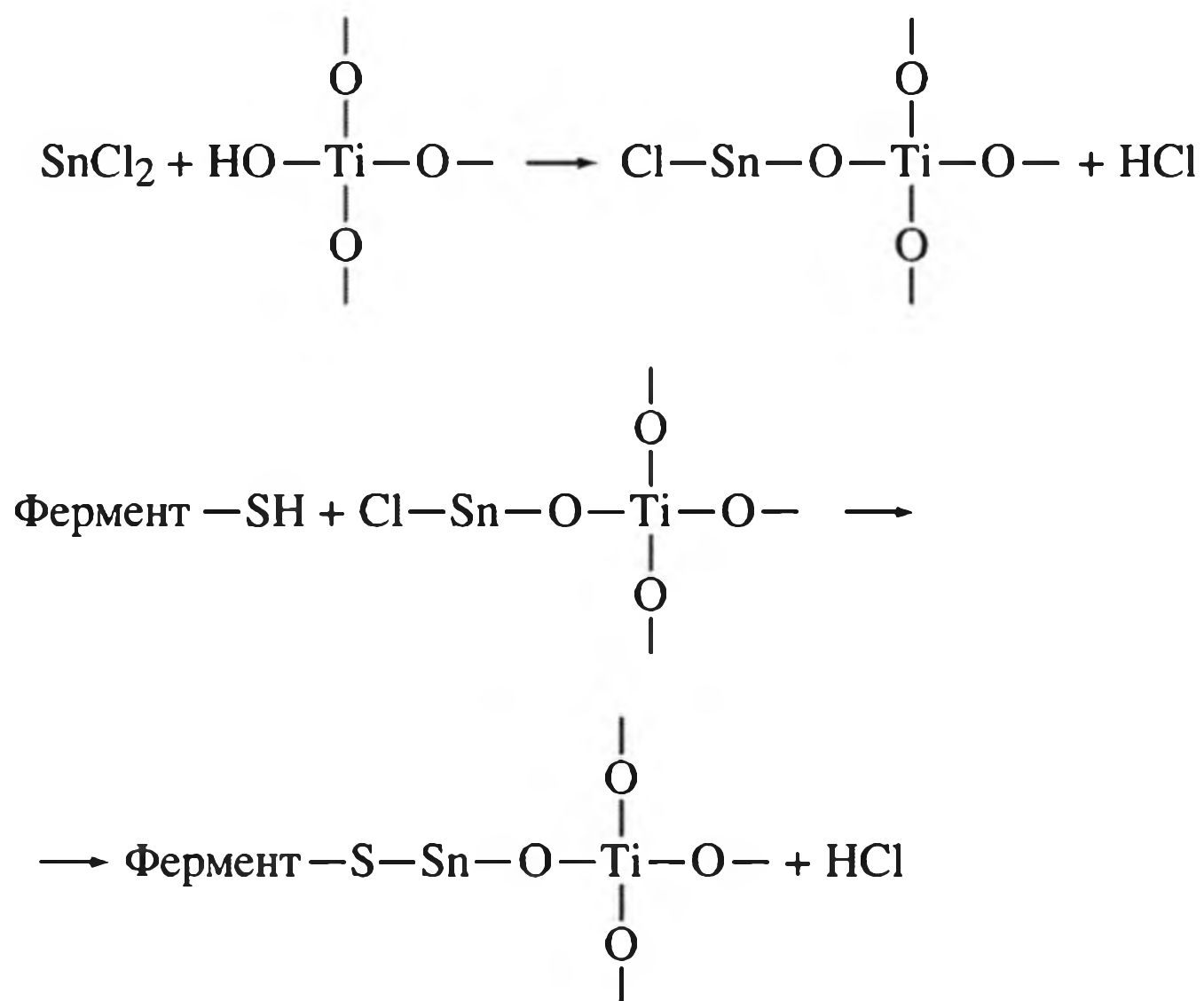


Схема 6.2. Схема ковалентного связывания ферментной молекулы с поверхностью TiO_2

тел для функционализации золь-гель-пленок (рис. 6.7). Однако подобный механизм приводит и к формированию частиц неконтролируемых размеров, так как распределение захваченных молекул в керамической матрице не всегда равномерно, а кинетика катализируемых ими реакций в большинстве случаев не описывается закономерностями Михаэлиса–Ментена (см., например [151]).

Использование полисахаридов в качестве темплата в золь-гель процессах позволяет управлять образованием организованных гибридных нанокомпози- тов [152–154]. Формирование трехмерной волокнистой сетки композита происходит за счет образования водородных связей между гидроксильными группами макромолекул и продуктами гидролиза ТЭОС [152]. Такие мате- риалы применяются во многих областях как защитные покрытия, для упаков- ки пищи и т.д. (табл. 6.3). Карбогидратные полисахариды (арабиногалактан,

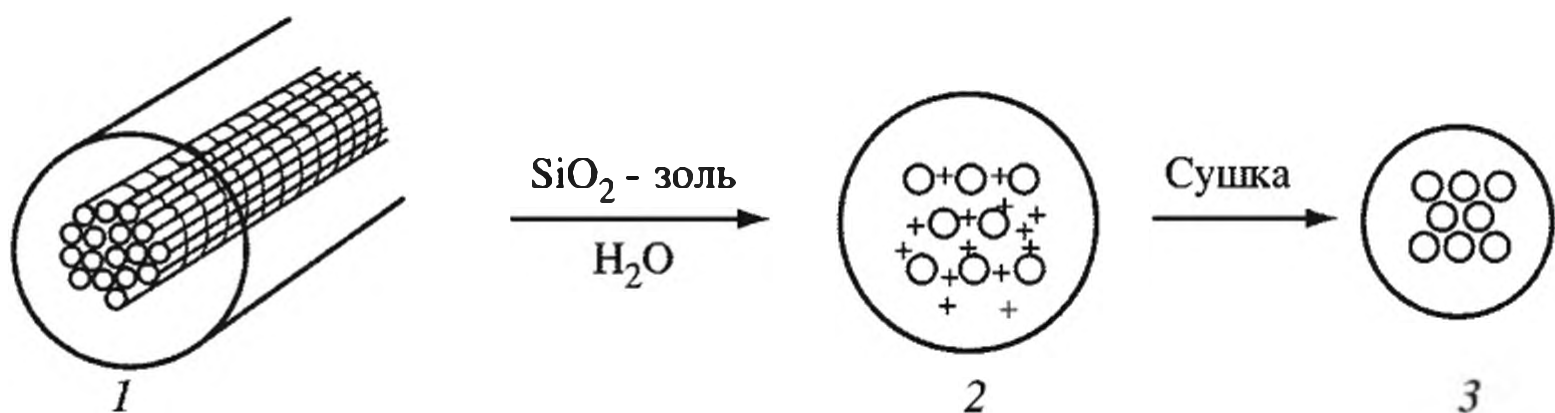


Рис. 6.7. Схема образования макропористого силикагеля с использованием бактериальных темплатов

1 – темплаты – бактериальные нити из мультиклеточных волокон, 2 – минерализация межволоконных пространств нити; 3 – образование макропористой реплики высушиванием при 600°C

Таблица 6.3. Характеристики и пути использования гибридных биокompозитов на основе кремнийсодержащих материалов и полисахаридов [157–164]

Молекулярный прекурсор или строительный блок	Полисахарид, клетка, микроорганизм	Свойства	Применение	Ссылка
ТЭОС	Винил-модифицированная гуаровая смола	Адсорбционные свойства, механическая стабильность	Удаление загрязняющих веществ	[157]
Натрийсиликат	Альгинат	Наноразмерность, нетоксичность для клеток	Доставка лекарств	[158]
ТМОС	Хитозан	Нетоксичность для клеток, быстрое размножение клеток	Регенерация кости	[158]
Натрийсиликат	Коллаген	Биоактивность, нетоксичность для клеток	Тканевая инженерия	[158]
3-глицидоксипропил-триметоксисилан	Желатин	Гидрофобность, биосовместимость, прозрачность	Антисмачивающие покрытия	[158]
Силикат натрия	<i>Horseradish peroxidase</i> и глюкозо-6-фосфат дегидрогеназа	Высокая каталитическая активность, закономерности кинетики Михаэлис–Ментен, отсутствует вымывание фермента	Перспективный материал для биосенсоров, способность к иммобилизации, ферментативный реактор	[159]
Алкоксиды кремния и органоалкоксисиланы	Альбумин бычьей сыворотки	Высокая стабильность, разделение оптических изомеров D- и L-триптофана	Монолитные колонки в хроматографии	[160]
Алкоксиды кремния и органоалкоксисиланы	<i>Horseradish peroxidase</i>	Формирование шаблона золь-гель методом для твердофазной литографии, стабильность, многократное использование	Оптический волновод биосенсора	[161]
МСМ-41 (мезопористый силикат)	Цитохром С	Нетоксичность для клеток, легкая интернализация с живыми клетками человека	Доставка трансмембранных белков	[158]
Органоалкоксисиланы	Микроскопическая водоросль <i>Chlorella vulgaris</i>	Долговременная стабильность, сродство к ионам тяжелых металлов	Амперометрические сенсоры в электроаналитике	[158]

Таблица 6.3 (окончание)

Молекулярный прекурсор или строительный блок	Полисахарид, клетка, микроорганизм	Свойства	Применение	Ссылка
Алкоксиды кремния	Панкреатический островок Лангерганса	Высокая долговременная стабильность, иммунноизоляция трансплантируемых тканей с минимальной резекцией и фиброзом	Искусственные органы	[162]
Натрийсиликат и коллоидный кремнезем	<i>Cyanobacteria</i> , сине-зеленые водоросли	Долговременная стабильность, защита от фотоактивности	Фотобиореактор	[163]
Цеолит	<i>Xylanolytic bacteria</i>	Стабильное накопление, удобное применение	Производство биогаза	[164]

производные целлюлозы и т.п.), содержащие высокоактивные гидроксильные и карбоксильные группы, способны связывать наночастицы магнетита. Получаемые магнетитодекстраны, декстранферриты, карбоксиметилдекстранферриты используются в качестве биосовместимых магнитных носителей, иммуномагнитных сорбентов, препаратов для иммуномагнитной сепарации антигенов. Более того, ферроарабинолгалактан обладает и мембранотропной активностью и свойствами иммуномодулятора [155, 156]. Хотя углеводы проявляют более слабое стабилизирующее действие, чем белки, однако они имеют целый ряд преимуществ, главное из которых – они не денатурируют при высоких температурах и pH среды, а также в органических растворителях.

Биополимеры из морских моллюсков могут закрепляться на силикагеле, получаемом из различных источников (кремниевой кислоты, силиката натрия или алкоксида кремния), образуя гибридные материалы.

Биоактивными свойствами обладают нанокompозитные материалы на основе TiO_2 и ПКЛ, содержащие 6, 12 и 24 мас. % TiO_2 , полученные путем золь-гель процесса [165]. Полимер инкорпорирован в оксидную сетку за счет водородных связей между карбоксильными группами и функциональными группами неорганической матрицы (см. также раздел 5.3). Кинетика десорбции ампициллина показывает, что выделение высоких доз антибиотика происходит в первые часы реакции, а затем более медленное высвобождение лекарства обеспечивает поддерживающую дозу до конца эксперимента. При добавлении поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата происходит образование как растворимых структур, так и нерастворимых композитов. В последнем случае примерно 70–75% звеньев полимерного амина адсорбировано на поверхности частиц золя, в то время как для растворимых структур основная часть звеньев находится в петлях [166, 167]. Таким образом образуется сетка полимерного амина, связанная с частицами кремнезема. Это же подтверждено

и на примерах олигомерных аминов [168] – синтетических олигопропиламинов, аналогичных обнаруженным в диатомеях.

Как и в случае традиционных нанокомпозитов, гибридные тонкие пленки, полученные аэрозольным методом [169] путем внедрения (био)органического компонента в микросферы в одну стадию, формируют органо-неорганические материалы двух типов: класса I – со слабым взаимодействием между компонентами и класса II – с сильным взаимодействием между ингредиентами.

Интересны биокомпозиты на основе смешанных оксидов, например $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ или $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, в одной матрице [170]. Биоактивные материалы на основе кальцийфосфатов (гидроксиапатит и трикальцийфосфат, см. раздел 6.3) и стекло/стеклокерамика находят широкое применение в стоматологии и ортопедии. Первые из них – силикагелевые стекла – рассматривают как многообещающие заменители кости и регенерируемой тканевой матрицы, поскольку они обладают совместимостью с тканью (как с твердой, так и с мягкой), остеопроводимостью (проводники регенерата, который прорастает в имплант) и даже остеоиндукцией (способностью стимулировать регенерацию костной ткани).

Среди различного типа биоактивных стекол золь-гель производные разработаны сравнительно недавно [171, 172]. Их сопоставление с металлопроизводными аналогами в широком ряду концентраций (вплоть до высоких содержаний SiO_2) позволяет оптимизировать растворимость и биоактивность. Эти нанокомпозиты могут быть использованы в виде порошков, покрытий, пористых пен и проявлять хорошую способность к формированию костной ткани *in vivo* [173–176]. Золь-гель подход обладает целым рядом технологических преимуществ [177], а последующее электропрядение (*electrospinning*) приводит к образованию биоактивных стекол в форме нановолокна [178]. Диаметр таких волокон – экстремально маленький (10–100 нм) по сравнению с волокнами, получаемыми прядением из расплава (обычно 10–100 мкм).

Для восстановительной медицины разработан [179] новый нанокомпозитный биоматериал, состоящий из нановолокон и реконструированных коллагеновых матриц (рис. 6.8). Процесс осуществляется следующим образом. Биоактивный композит ($58\text{SiO}_2\text{--}38\text{CaO--}4\text{P}_2\text{O}_5$) превращают электропрядением в наноразмерные волокна со средним диаметром 320 нм, которые последовательно обрабатывают гидразином и коллагеном, являющимся основным органическим компонентом костной матрицы, в результате чего получают сшитый нанокомпозит в форме тонкой мембраны. Биоактивность нанокомпозита *in vitro* оценивалась инкубацией в среде SBF^5 растворов. Подобных примеров сравнительно много (см., например, [181–190]).

Для биомедицинского применения широко используется и получаемый золь-гель синтезом гибридный материал на основе рНЕМА и силикагеля, проявляющий известную биоактивность, например в пролиферации [191–194]. Количество неорганического прекурсора (ТЭОС) подбирается таким образом, чтобы в смеси с органическим мономером доля силикагеля составляла 30 мас.%. Между фазами наблюдается сильное взаимодействие,

⁵ SBF – искусственная межтканевая жидкость: 142 мМ Na^+ , 5 мМ K^+ , 1.5 мМ Mg^{2+} , 2.5 мМ Ca^{2+} , 125 мМ Cl^- , 27 мМ HCO_3^- , 1 мМ HPO_4^{2-} , 0.5 мМ SO_4^{2-} , pH = 7.4). В типичном эксперименте 50 мг макропористого нанокомпозита помещали в 20 мл биологической жидкости при 37 °C на срок до 7 дней без обновления [180].

Рис. 6.8. а. Микроморфология биоактивного коллаген-стекловолоконного нанокompозита

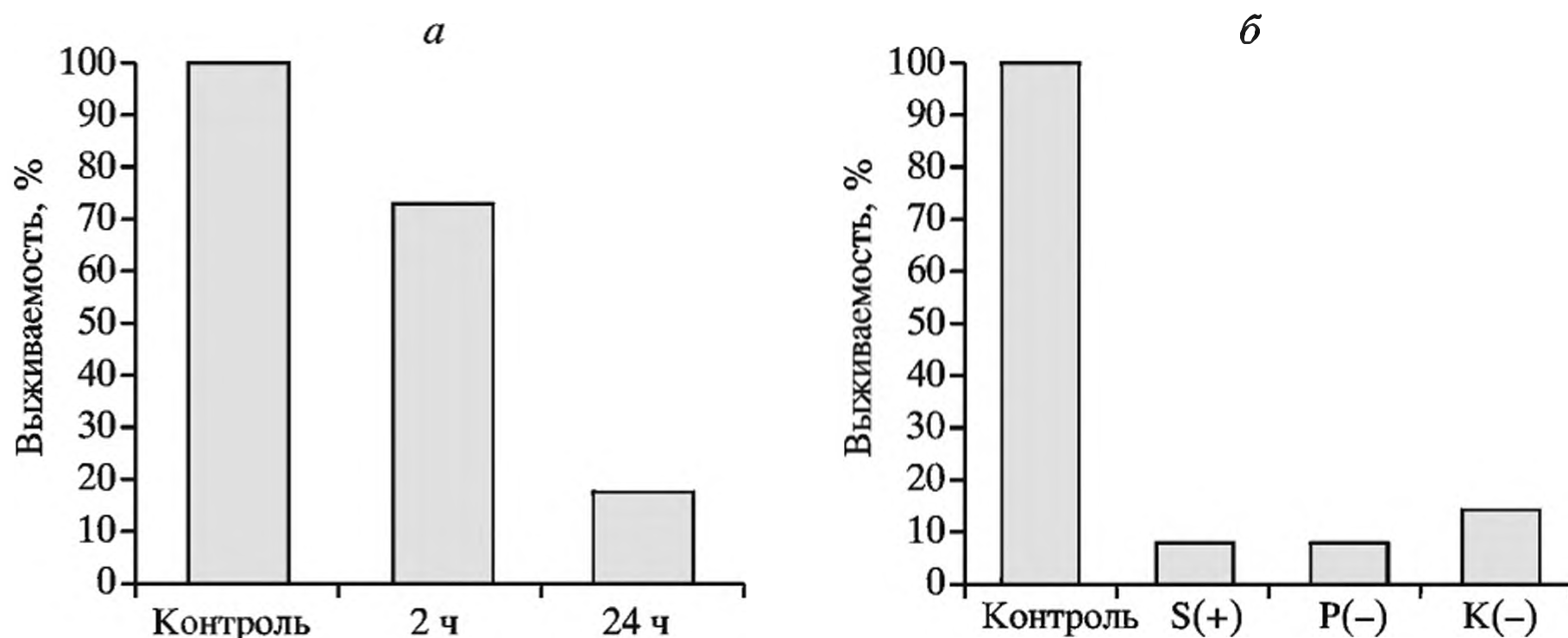
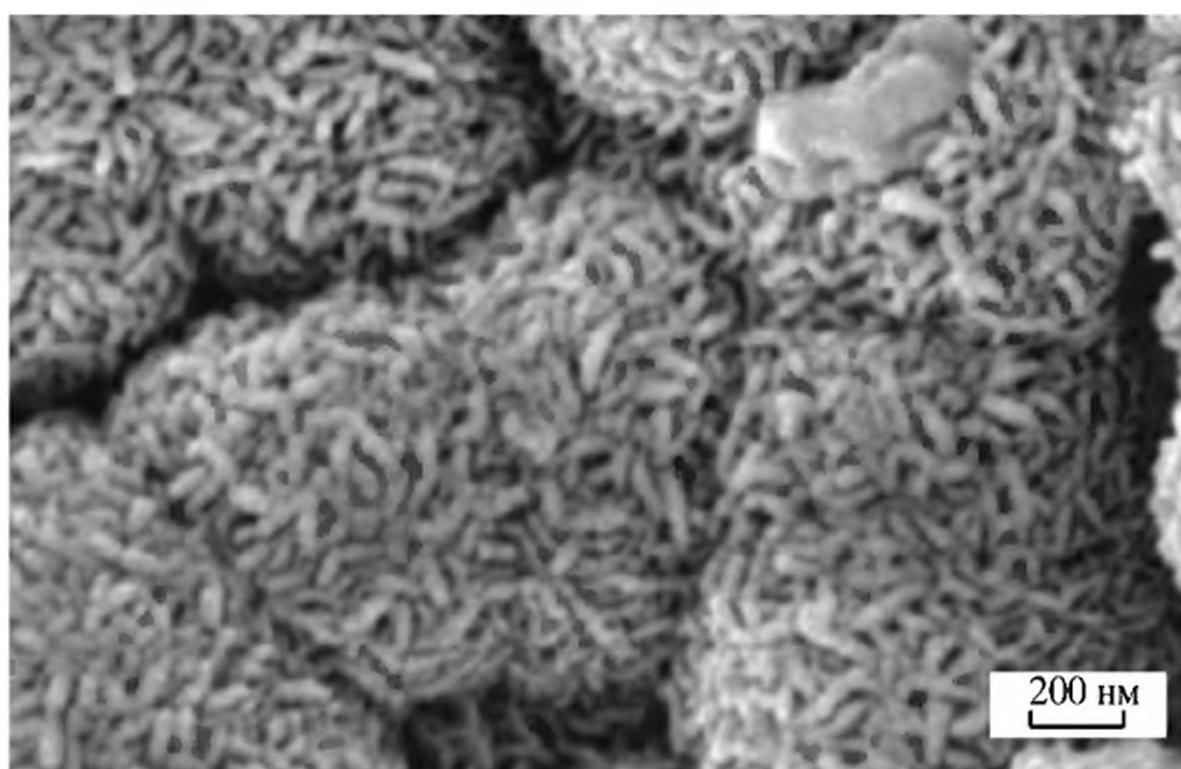


Рис. 6.9. а. Суммарная выживаемость грамположительных и грамотрицательных бактерий, прилипших на покрытие нанозоль SiO_2 с внедренным коллоидным серебром и хлоргексидином, через 2 и 24 ч. **б.** Выживаемость отдельных видов бактерий через 24 ч: S – *Staphylococcus*, P – *Pseudomonas aeruginosa*, K – *Klebsiella pneumonia*

предотвращающее межфазное разделение; улучшается термическая стабильность pHEMA, содержание силикагеля влияет на температуру разложения и не влияет на T_g pHEMA. Кроме того, с понижением содержания силикагеля (до 10–30 мас. %) набухание уменьшается, а с увеличением повышается *in vitro* биоактивность, что способствует образованию апатита на поверхности модифицированного гидрогеля при пропитке биологической жидкостью SBF. Как уже отмечалось, биоактивные нанокompозиты могут быть использованы и для создания каркасов костной ткани [187, 192, 195–199].

Аналогичным примером может служить ампициллин (Ampicillin) – β -лактамный антибиотик, активный против грамположительных и грамотрицательных бактерий (рис. 6.9), в том числе и в связанном на стадии золь-гель синтеза виде. Он также широко используется для обработки инфицированных поверхностей [200, 201].

Большая часть применения гибридных мезопористых частиц относится к области систем доставки лекарств. Так, аэрозольные частицы актуальны как биомедицинские носители [202] в фармацевтической промышленности, для изготовления мазей и паст и др.

6.2.2. Бионаноконкомпозиты как средство доставки лекарств

Реконструкция поврежденной ткани, искусственная подложка для роста клеток, локально действующая система доставки лекарства (СДЛ) – наиболее распространенные области применения бионаноконкомпозитов. Материалы, предназначенные для СДЛ, должны иметь гидрофильную поверхность, их размер не должен превышать 60 нм. Нагружение лекарств представляет собой простой термодинамический адсорбционный процесс: точное количество мезопористых микросфер добавляют в раствор лекарства и перемешивают смесь от 5–20 мин до 24–28 ч. Количество связанного лекарства зависит от текстуры носителя и силы межфазного взаимодействия между матрицей и молекулами лекарства. Для повышения времени циркуляции таких частиц в кровотоке их покрывают гидрофильными полимерами, часто ПЭГ. Это, с одной стороны, предотвращает их коагуляцию, а с другой – устраняет или минимизирует адсорбцию на них белков и делает частицу “невидимой” для клеток иммунной системы. Так, локальный транспорт антимикробных препаратов в периодонтальный карман имеет преимущества, связанные с доставкой большего количества лекарства к цели с минимальным повреждением органа [203]. Обеспечение желательной постоянной концентрации лекарства, уменьшение его системного уровня и снижение потенциального вреда также достигаются с помощью разрешенных фармакопеей носителей лекарственных препаратов.

В свою очередь, носители, используемые для СДЛ, должны осуществлять прочное ионное или ковалентное взаимодействие между матрицей и фосфорированной формой лекарства и формировать биосовместимую апатитоподобную фазу. Высвобождение лекарственных средств (таких как паклитаксел, преднизолон и т.п.) происходит в физиологических условиях из полимерных носителей, в которые они предварительно капсулированы в циклодекстранных оболочках.

Увеличивается интерес к использованию мезопористых силикагелевых материалов (таких как MCM-41 и SBA-15) в качестве СДЛ и их контролируемому выделению. Преимущества таких материалов – нетоксичная природа, подходящие диаметры пор и высокие удельные поверхности, изобилующие связями Si–OH. Кроме того, эти материалы обнаруживают свойства пролонгированного действия, хотя их емкостная способность к лекарствам относительно низка, а нерегулярная объемная морфология не является идеальным условием для СДЛ. В этой связи представляют интерес полые кремнеземные сферы, сформированные на межфазной поверхности в эмульсии масло/вода, а для образования частиц со стабильной ламеллярной мезоструктурой кремнезем вводят в межслоевые области мультислойной везикулы. Линейные полисилоксановые коллоиды в качестве темплатов, формирующиеся *in situ* в ходе эмульсионной полимеризации, покрывают сшитой полисилоксановой оболочкой из триметоксиметилсилана; полые частицы формируются экстракцией ядра растворителем.

Для инкапсулирования лекарств используют мезопористые микросферы, обеспечивающие высвобождение его до 50–70%. Двухстадийное освобождение лекарства связано с его адсорбцией по двум механизмам (центрам):

молекулы лекарства адсорбируются на внешней поверхности микросфер или внутри пор, первые высвобождаются быстро, вторые – медленно. Мезопористый силикагелевый материал (порошок или тонкие пленки) в биологических условиях может подвергаться деструкции в течение нескольких часов; скорость зависит от состава, пористости, температуры кальцинации и приводит к потере активности лекарства [204, 205].

Новый тип наноструктурных органо-неорганических гибридов включает органическую часть биологического происхождения, связанную с неорганическим нанообъектом [206–211]. В биомедицинских областях [212–216] находят широкое применение интеркаляционные системы (см. раздел 5.3). Простота синтеза, многообразие, биodeградируемость и биосовместимость слоистых двойных гидроксидов (LDH) (см. раздел 4.1) представляют особый интерес для получения бионаноккомпозитов [217, 218]. Комбинация альгината и кукурузного белка зеина дает новые матрицы для LDH [219], обладающие способностью напрямую инкапсулировать лекарство, например ибупрофен (IBU). Такие LDH были тестированы для контролируемого выделения IBU, используемого как модельное лекарство в условиях транспорта через желудочно-кишечный тракт. Скорость доставки инкапсулированного лекарства уменьшается с увеличением содержания зеина, вероятно, из-за гидрофобного характера этого биополимера. Интеркаляцию ибупрофена в $[Mg_2Al]Cl$ проводят ион-обменной реакцией. Процедура получения альгинат-зеиновых препаратов схематично представлена на рис. 6.10.

Контролируемая кинетика выделения IBU из альгинат-зеин бионаноккомпозитных бусинок может быть полезна в различных терапевтических методах лечения. Простота получения зеина в виде пленки и возможность использования LDH малых размеров позволяют расширить этот подход для иммобилизации широкого круга лекарств.



Рис. 6.10. Схема получения альгинат-зеиновых препаратов, включенных в гибридные шарики LDH-IBU

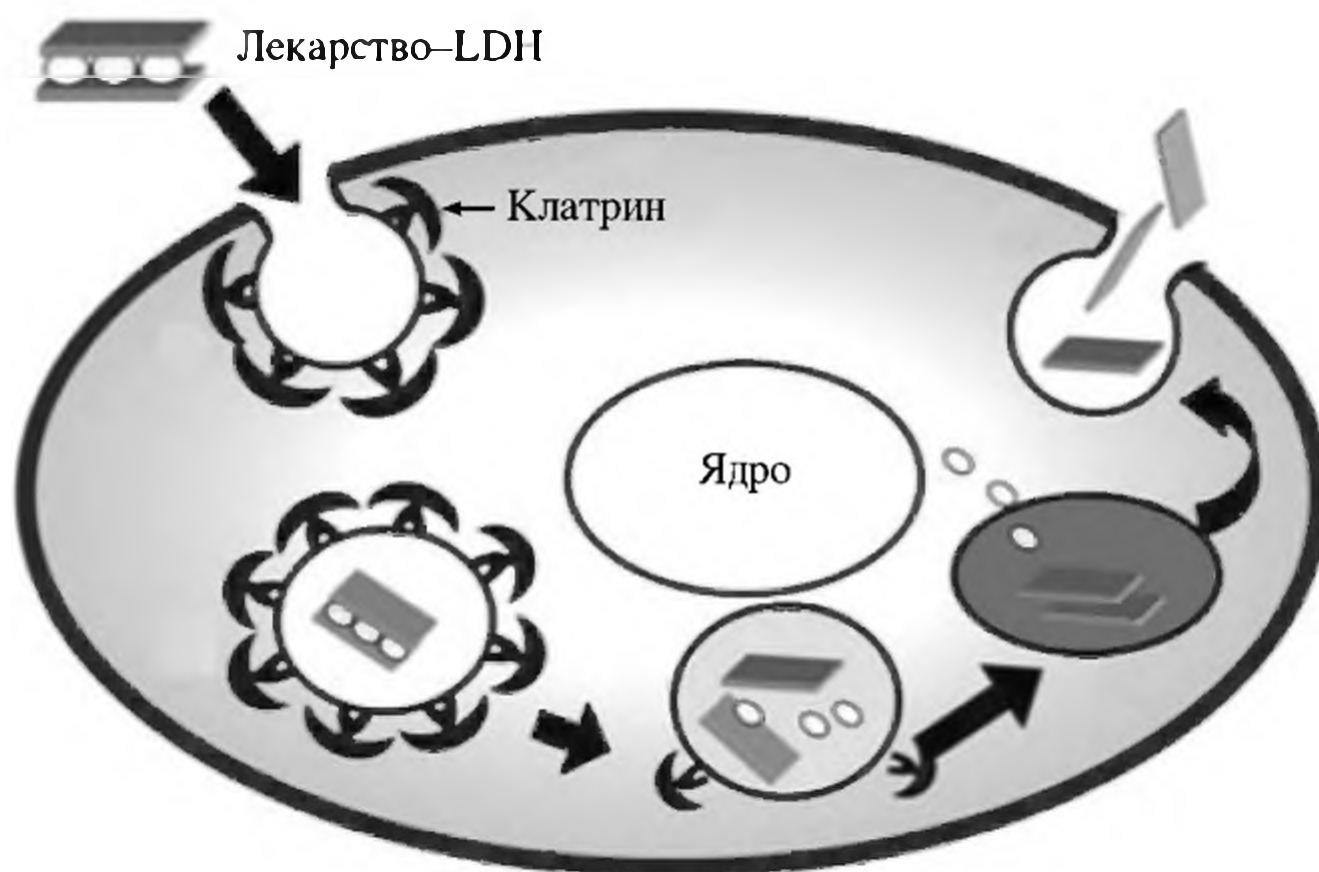


Рис. 6.11. Клеточное поглощение наногбрида лекарство-LDH: внедрение наногбрида через клатрин-опосредованный эндоцитоз, транспорт и высвобождение лекарства в липосоме и вывод СДЛ путем экзоцитоза

Почти все средства доставки, базирующиеся на диоксиде кремния (чистый SiO_2 , органомодифицированный SiO_2 , смешанные оксиды $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$) часто синтезируются в присутствии темплатных агентов [220–229]. При этом $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ мезопористые микрочастицы с содержанием ZrO_2 0–20 мол. % существенно стабильнее в релевантных биологических условиях, чем чистый силикагель. Кроме того, в присутствии циркония наблюдались интересные свойства, обусловленные комплексообразованием лекарств с цирконием, а также гидрофильно/гидрофобным характером самих лекарств (на примерах гидрофобного золендроната, содержащего имидазольное кольцо, или гидрофильного алендроната с пропильной цепочкой и терминальной аминогруппой).

В отношении нагружения лекарства наблюдается общая тенденция: независимо от типа адсорбированного лекарства его поглощение увеличивается с увеличением содержания оксида циркония в матрице силикагеля. Композиты с наибольшим (20 мол. %) количеством оксида циркония имеют более низкие текстурные характеристики (площадь поверхности, объем и размер пор). Нагружение лекарства более эффективно (в 3.5 раза) в случае гидрофильных форм (алендроната), чем для гидрофобных лекарств (золендроната). Этот результат может быть объяснен гидрофильным окружением поверхности микрочастиц, обеспечиваемым Si-OH- или Zr-OH- группами. С другой стороны, гидрофильный/гидрофобный характер лекарств также может влиять на процесс его высвобождения. В то время как профиль высвобождения алендроната – быстрый с последующим более контролируемым процессом, профиль высвобождения золендроната – сигмоидальный, состоящий из трех фаз: фаза задержки, взрывная фаза и фаза насыщения. Такой профиль связан с гидрофобным свойством золендроната, который препятствует диффузии водной физиологической среды внутрь пор, вызывая фазу задержки. Как только часть золендроната освобождается, гидрофильный/гидрофобный баланс поверхности

нарушается, способствуя тем самым диффузии растворителя в поры, и нормальный характер высвобождения лекарства сопровождается взрывной фазой и насыщением. Интересно отметить, что количество высвобождаемого лекарства намного ниже (особенно для золедроната) в тех случаях, когда лекарства прочно связаны с поверхностью смешанных оксидов кремния и циркония, чем когда они связаны простой адсорбцией (чистый силикагель). Другой путь контроля за высвобождением лекарства – через объединение липосом с мезопористыми микрочастицами (рис. 6.11). Такой биомиметический подход, приводящий к клеточноподобной структуре, или “протоклетке”, является одним из элегантных путей создания современных средств биосовместимой доставки лекарств. Он основывается на способности мембран в клетке контролировать обмен веществ и, в частности, затруднять диффузию ионов и заряженных гидрофильных молекул. Эти исследования основываются на электростатических взаимодействиях при нейтральной pH среды между микрочастицами на основе оксида кремния, которые могут быть анионными в случае немодифицированного силикагеля или катионными для силикагеля, модифицированного аминами.

6.2.3. Биоминерализация и биоконцентрирование

Биоминерализация – распространенный путь формирования материалов методами, сходными с полимерным золь-гель синтезом [230]. Основные синтетические подходы, разработанные для получения гибридных нанокомпози́тов и более детально проанализированные выше, являются общей методологией, в том числе и по механизму включения биологически активных макромолекул на стадии формирования керамики, стекол и других неорганических компози́тов (см., например, [231–234]). Многие из этих методов заимствованы из живой природы, где используются для осуществления различных биопроцессов (биосорбции, биоминерализации) в ходе формирования природных композиционных материалов, имеющих гибридную структуру (кость, боросиликатные стекла, диатомеи и др.) [235]. В биоминерализации участвуют почти все металлы, однако наиболее изученными являются процессы с участием ионов Si, Mg, Ca, Sr, Ba, а также Mn и Fe [236–240].

Закономерности биоминерализации прослежены на примере конденсации кремниевой кислоты в присутствии водорастворимых полимеров [166, 241–243]. Конденсация мономерной кремниевой кислоты происходит через промежуточные образования органо-кремнистых наночастиц в присутствии полиаллиламина [244], поли-1-винилимидазола [245]. В природе подобные процессы протекают под действием биосилифицирующих организмов – диатомей и губок, дающих более 20% фотосинтетического кислорода. Диатомеи – одноклеточные организмы (см. рис. 6.3), имеющие кремнистый экзоскелет, они способны накапливать значительное количество кремния и использовать его в виде кремнезема для построения важных элементов своих организмов (рис. 6.12) [246]. Однако непонятны основные стадии построения их кремнистых створок: захват кремниевой кислоты из окружающей среды, ее хранение в цитоплазме и транспорт к везикуле отложения кремнезема, образование микро- и наноструктурированных видоспецифичных створок. Известно, что важную роль в биосинтезе створок играют полимерные амфолиты –

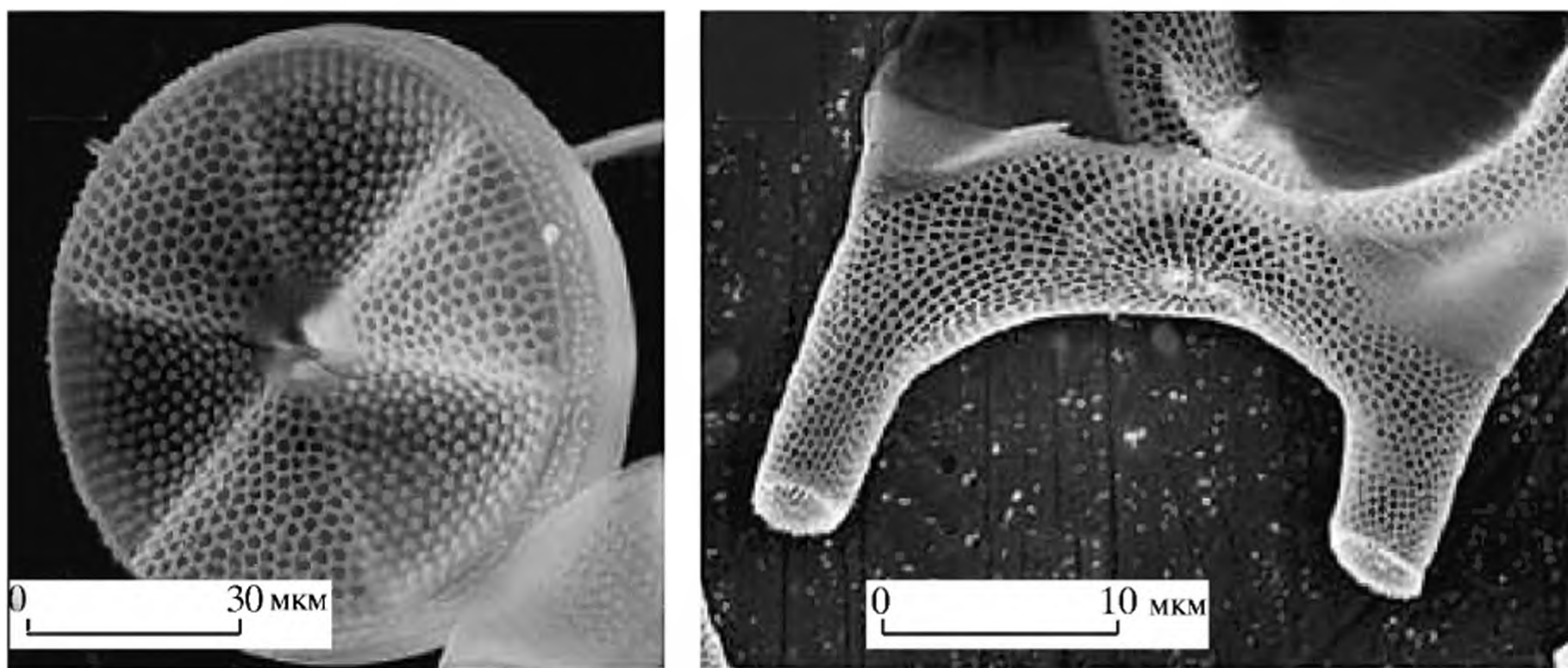


Рис. 6.12. Вид створ диатомей *Actinopterychus spec.* (а) и *Eucampia zodiacus* (б) в растровом электронном микроскопе

силаффины, представляющие собой белки с полиаминными (3–20 атомов азота) звеньями и фосфатными группами [247, 248]. Полиамины обнаружены в диатомеях в свободном виде, выделены они также из кремнистых губок, что стимулировало исследования как синтеза новых кремнистых и композиционных материалов, так и биомиметическое моделирование процессов, происходящих в живой природе.

В зависимости от начальной конфигурации полимера формируются сетки кремнезема с различными размерами пор, составленные из агрегированных сферических частиц размером 200 нм. В системе полиаллиламин-гидрохлорид/фосфат-ТМОС также образуется кремнезем как результат выделения полимерной фазы в водном растворе [249–251]. Внутриклеточная концентрация растворимых форм кремнезема в диатомеях составляет от 19 до 340 мМ, что значительно превосходит равновесную концентрацию в растворе (2–3 мМ). Кремнезем связан с органическими веществами, скорее всего, в виде сферических частиц в специальных везикулах транспорта кремнезема (SDV), их размер составляет порядка 30–40 нм [249, 252, 253]. Не исключено, что кремниевая кислота находится в цитоплазме в виде растворимых комплексов олигосиликатов с полимерами, однако неясно, как столь большие концентрации кремнезема существуют в цитоплазме без вреда для клеток.

В ходе биоконцентрирования–биоминерализации органическая матрица (темплат) осуществляет контроль за процессами нуклеации, роста и формирования неорганических частиц с совершенной морфологией; на основе этого создается сложная иерархическая структура композитов с необычными химическими и физическими свойствами [254, 255]. Биоминерализация включает решение (или, в первом приближении, хотя бы понимание) двух проблем: каким образом получают строго организованные неорганические материалы (морфогенез) и каким путем эти процессы могут быть воспроизведены в биомиметических системах (морфосинтез или минерализация *in situ*). Одна из главных задач – изучение зародышеобразования и роста кристаллов в природных условиях. Выделяют пять основных стадий морфогенеза

диатомей [256–259]: формирование кремнеземных сфер диаметром 30–50 нм; доставка кремнезема к силикалеме и выпуск кремнезема в везикулы, отложение кремнезема SDV, начало осаждения кремнезема [260], образование пор [261]. Изучение морфогенеза диатомей привело к открытию новых белков – силаффинов, способных участвовать в процессе биоминерализации в SDV. Скорее всего, морфогенез пористых кремнеземных структур с силаффинами и полиаминами по механизму схож с синтезом мезопористых структур при использовании поверхностно активных веществ и блок-сополимеров [249, 262, 263].

Таким образом, органо-кремнистые наночастицы являются синтетической моделью везикул, ответственных за хранение и транспорт прекурсоров кремнезема в цитоплазме диатомей; при варьировании состава стабилизирующего полимера и условий дальнейшей конденсации возможно получение кремнезема, близкого по составу к биогенному.

Молекулярное узнавание и молекулярная тектоника – важнейшие аспекты биоминерализации, однако генетические основы эволюции биоминералогической картины остаются неизвестными, как и ответ на принципиальнейший вопрос: каким образом решается морфогенетическая совместимость на границе живое–неживое. Важная роль при этом отводится полимерам. Например, каучукоподобный ормосил с диспергированными ионами Ca(II) можно получать золь-гель процессом, такой композит может заменять мягкие ткани; это же относится и к композитам SiO₂–ПММА с включенными ионами Ca(II) [264]. Силанольные группы, образующиеся в ормосилах, являются доминирующим фактором, контролирующим биологическую активность, в то время как влияние растворенных ионов Ca(II) является вторичным. Более того, в процессы биоагрегирования могут быть вовлечены [265] и такие сравнительно сложные частицы, как BaTiO₃, SrTiO₃, NaNbO₃ – перовскиты со структурой ABO₃-типа, синтетические аналоги которых рассматривались в главе 4. Полагают [266], что с помощью бактерий могут быть получены даже тонкоизмельченные монодисперсные прекурсоры высокотемпературных сверхпроводящих керамик и др.

Общие проблемы золь-гель синтеза в применении к созданию организованной материи включают четыре подхода [267]: формирование самособирающихся органических матриц (транскрипционные синтезы); кооперативная сборка ансамблей – темплатных и строительных блоков (синергические синтезы); морфосинтез, в котором для генерации моделей используются организованные нелинейные химические окружения – реакционные поля (статическое, перестроечное, переходное), и, наконец, их комбинация (интегрированный синтез). Эта стратегия (реакционный ансамбль → репликация → метаморфизм) подобна общей схеме минерализации. Она может быть проиллюстрирована на примерах темплатоуправляемых синтезов упорядоченных мезоформ и органоглин, микрокаркасных структур, в том числе и при использовании бактериальных темплатов. Особенно наглядно это проявляется в воспроизводстве иерархических макроструктурированных организованных силикагелей, что показано на примере мультиклеточных волокон *Bacillus subtilis* как масштабных органических темплатов [267].

6.3. Интеркаляционные подходы в создании “зеленых” нанобиокомпозитов

Принцип действия многих биосенсоров и средств доставки базируется на поверхностном распознавании биосистем. Наночастицы способны к селективному связыванию с биомолекулами. Посредством конструирования такой поверхности наночастицы организуются для поверхностного распознавания биомолекул и клеточных структур. Недавний обзор [268] освещает прогресс в области взаимодействий наночастица–биомакромолекула (на примере белков и ДНК) (рис. 6.13).

Эффективные и селективные взаимодействия с биомакромолекулами зависят от площади рецепторных контактов и присутствия динамически организованных структур с высокой способностью связывания [269]. Однако узнавание биомолекулярных структур крайне непросто из-за их больших размеров и сложности топологии поверхности [270].

Среди потенциальных нанонаполнителей наноглины типа ММТ широко используются в получении бионанокompозитов благодаря их доступности и хорошо изученной интеркаляционной химии (см. главу 4) [271]. Описано большое разнообразие современных гибридных и биогибридных материалов на основе глин, включая и содержащих живые организмы или их фрагменты. Бионанокompозиты обнаруживают не только улучшенные структурные характеристики, но и являются полезными функциональными материалами для экологических и биомедицинских целей наряду с другими областями применения. Так, биообъекты и их компоненты легко расширяют межслоевое

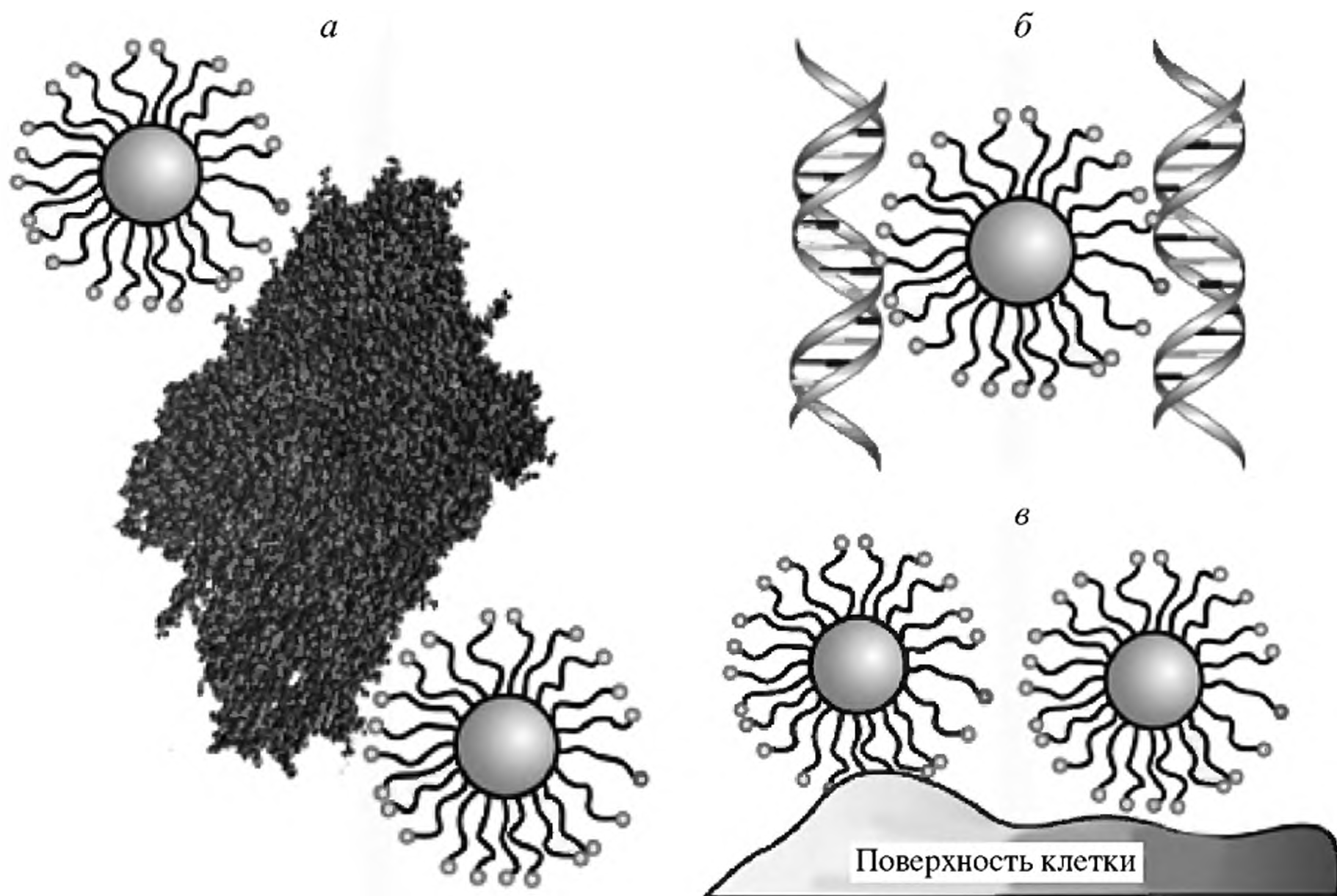


Рис. 6.13. Принципиальная схема взаимодействия наночастиц с белками (а), ДНК (б) и клетками (в)

Таблица 6.4. Биогибриды интеркаляционного типа для различного применения (полисахариды, клетки, микроорганизмы) [282–290]

Прескурсор	Полисахарид, белок, клетка, микроорганизм	Свойства	Применение	Источник
ММТ, клоизит, каолинит, гекторит	Крахмал и его производные	Барьерные свойства (пары воды, газ), механическая стабильность	Пищевая упаковка	[282]
ММТ	Хитозан	Адсорбционные и анионообменные свойства	Удаление анионных загрязнителей	[283]
Сепиолит (Sepiolite)	Хитозан	Анионообменные свойства, механическая стабильность	Потенциометрические сенсоры	[284]
Волластонит, силикат кальция (Wollastonite)	Фиброин шелка	Биоактивность, истоксичность для клетки, улучшенные механические свойства, барьерные свойства (пары воды, газ)	Тканевая инженерия	[285]
Клоизит-Na	Желатин	Барьерные свойства (пары воды, газ)	Пищевая упаковка	[286]
ЛAPONIT (Laponite)	Полифенол оксидаза	Чувствительность к цитрусовым флавоноидам, пролонгированная каталитическая активность	Амперометрический биосенсор	[287]
Сепиолит	Липаза	Высокая стабильность, возможность рециклинга	Ферментативный реактор для производства биодизельного топлива	[288]
	Вирус гриппа	Защита от антигенной активности, повышение иммуногенного эффекта	Интраназальная или внутримышечная вакцина	[290]
Бентонит	Водоросль <i>Ulva</i> sp.	Высокая нагрузка биомассы, легкая регенерация, многократное использование	Биосорбент для извлечения шестивалентного урана из воды	[289]

пространство: например, ММТ (0.98 нм) – до 1.10 нм (спирты), полиэтиленгликоль ($M_w = 1000$) – до 1.11 нм, ацетобутират целлюлозы – до 1.13 нм, крахмал – до 1.21 нм, глюкоза – до 1.25 нм и т.п. В сапоните цвиттерионы L-DOPA (L-3,4-дигидроксифенилаланина) располагаются вертикально в межслоевом пространстве как монослой частично наложенных друг на друга образований [272]. Кроме того, глины – экологичны, их антимикробные свойства получили широкое признание в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности [273, 274]. Слоистые силикаты семейства смектитов [275–279] или волокнистые глины и сепиолиты применяют в качестве неорганических усиливающих компонентов в новых материалах, подобных нативной кости и тканям [280]. Пути формирования биогибридных материалов на основе слоистых силикатов аналогичны процессу с участием синтетических полимеров

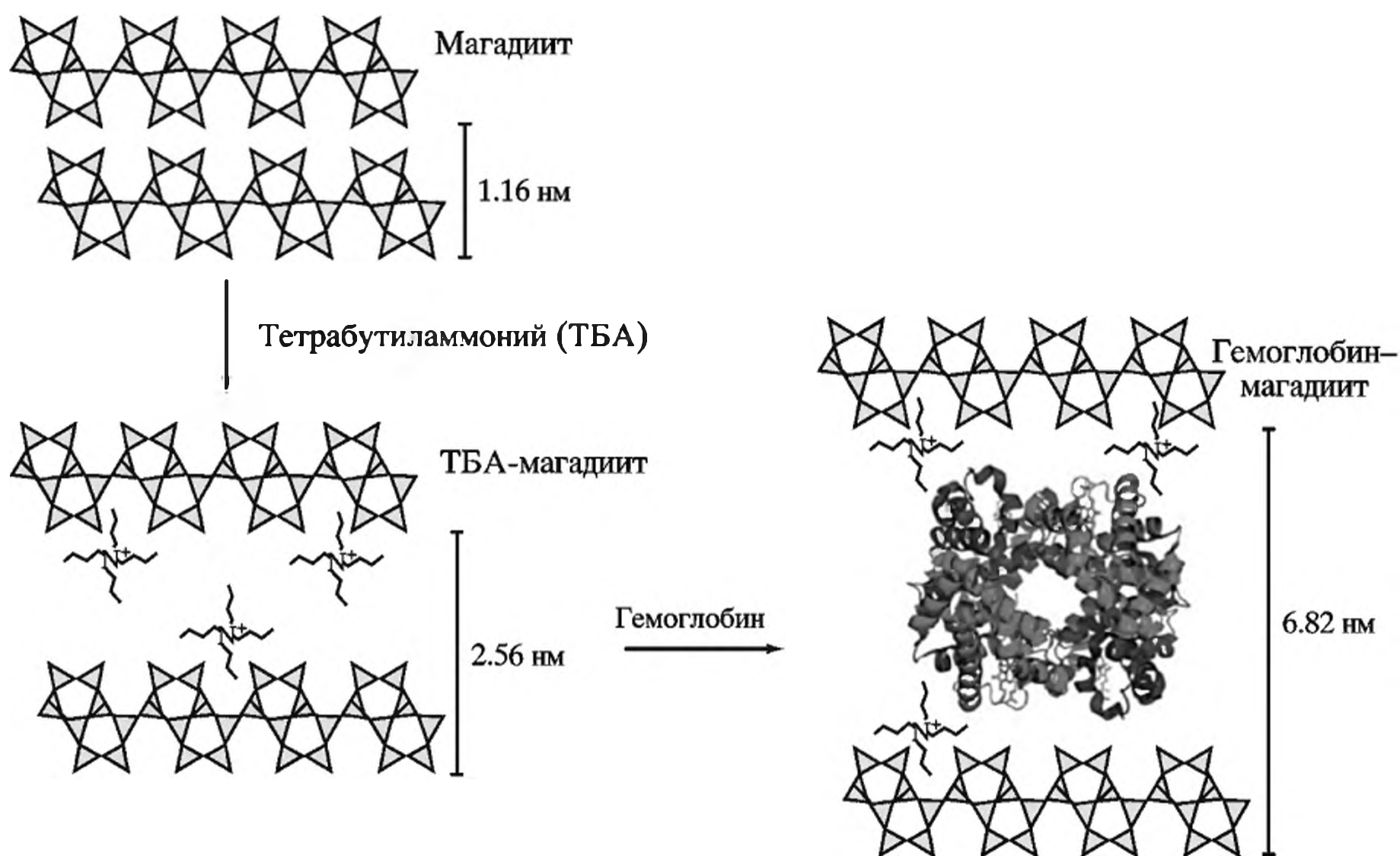


Рис. 6.14. Схема интеркаляции гемоглобина в органоимодифицированный магадит

и могут быть представлены на примере интеркаляции гемоглобина в органоимодифицированный магадит (рис. 6.14). Предварительная интеркаляция тетрабутиламмония расширяет межслоевую галерею глины (до 2.56 нм), облегчая доступ объемной молекулы белка [281]. Наиболее распространенные типы интеркалированных полисахаридов, клеток, микроорганизмов, белков и ферментов приведены в табл. 6.4.

Силикат магния, модифицированный пропиламином, может эксфолиироваться в воде благодаря протонированию аминогрупп, формируя диспергированные нанолиты [291]. Ассоциация этих органоглинистых слоев с молекулой ДНК может вызывать электростатически индуцированную самосборку с формированием упорядоченных мезоламеллярных нанокомпозитов или ультратонких органоглин на поверхности индивидуальных ДНК молекул, приводя к изоляции на молекулярном уровне двуспиральных молекулярных цепочек (рис. 6.15).

Однако интеркаляция биоструктур сопровождается целым рядом специфических черт. Так, топография светочувствительного белка бактериородопсина в пурпурной мембране при интеркаляционной полимеризации метакриловой кислоты *in situ* [292] – уложенный в двумерный кристалл слоистый композит (рис. 6.16). При этом полимерная пленка может быть подвергнута дополнительному сшиванию. Такой подход использован для получения оптически прозрачных биокompозитов, так как белковые молекулы, захваченные внутрь полимеризующейся системы, характеризуются стабильностью структуры и химического состава и сохраняют свою фотохромную функциональность.

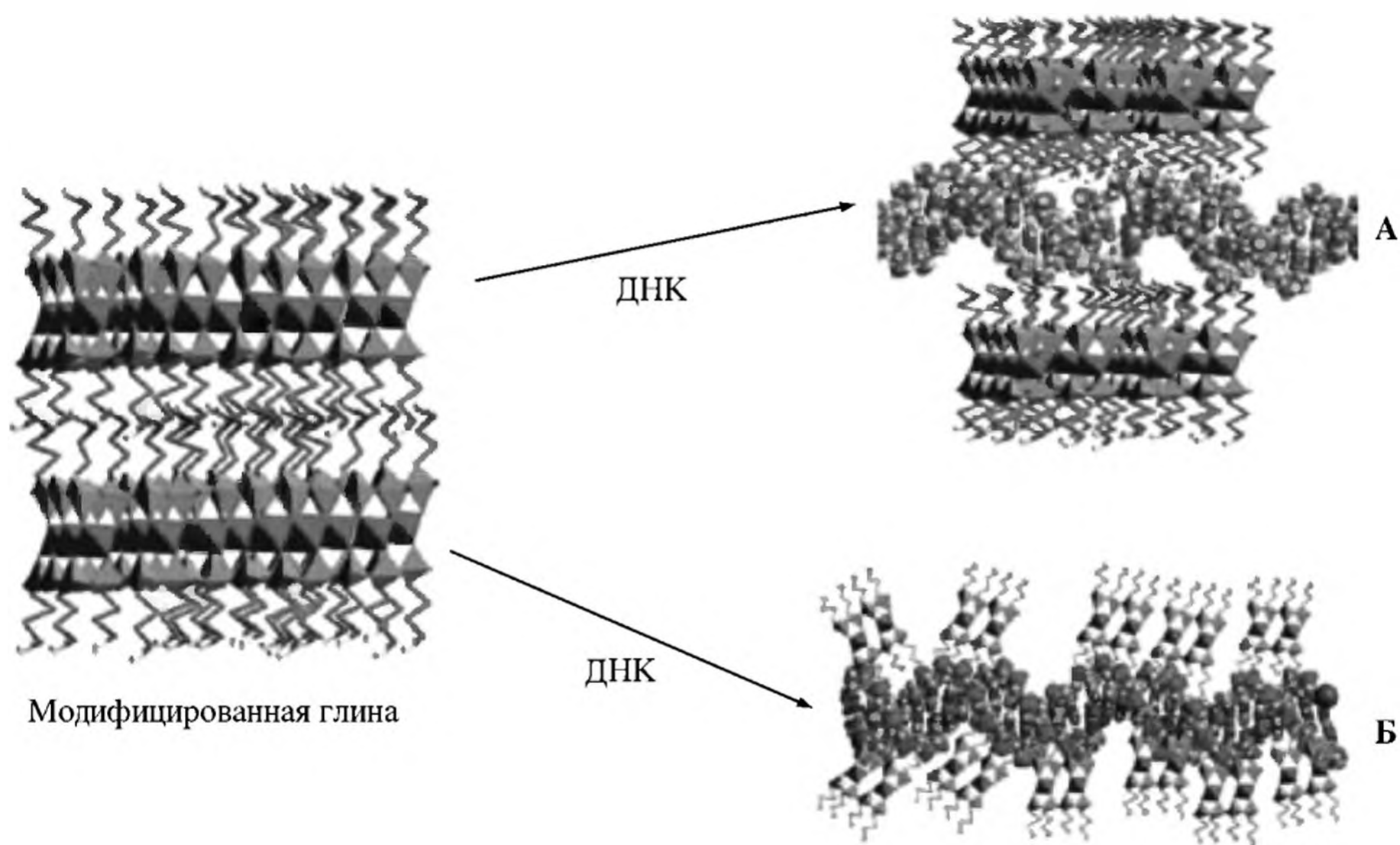


Рис. 6.15. Интеркаляция ДНК в магнийсиликат, модифицированный пропиламином, с формированием мезоламеллярного нанокompозита (А) и индивидуальных молекул ДНК, покрытых ультратонкими дисперсными нанолистами, образовавшихся в ходе эксфолиации силиката (Б)

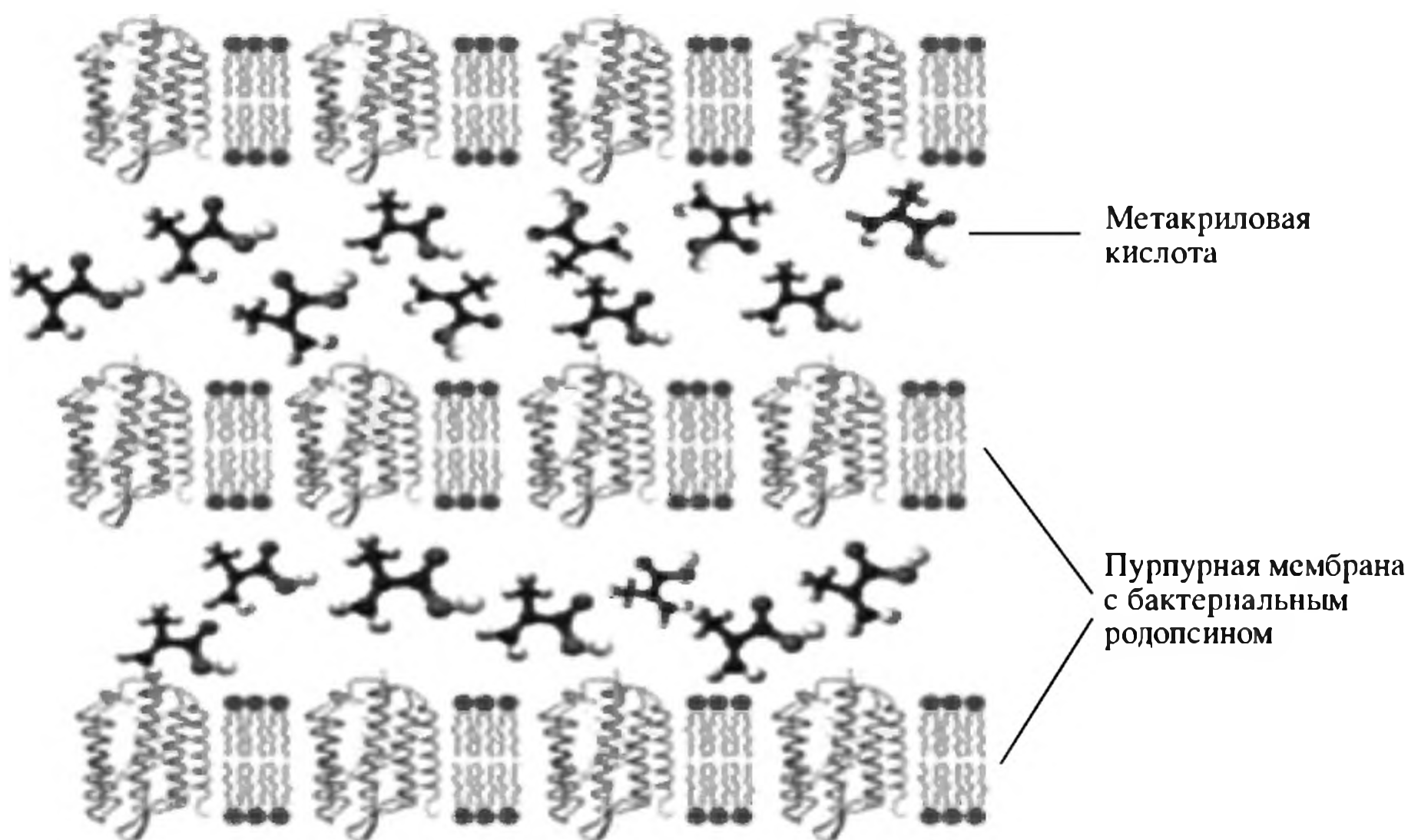


Рис. 6.16. Тонкие пленки организованных ламеллярных упаковок пурпурных мембран, включающих трансмембранный бактериородопсин с интеркалированным мономером

6.3.1. Биodeградируемые “зеленые” нанобиокомпозиты

Одно из интересных направлений в регенеративной медицине – получение биodeградируемых нанокомпозитов [293] для приготовления каркаса при конструировании ткани, терапии периодонтальных костных дефектов и красных приращений, доставки лекарств (рис. 6.17). В качестве биополимеров – термопластичных матриц – используют коммерчески доступные крахмал, хитозан, целлюлозу, полилактид, поли(гидроксibuтират). Наиболее популярный биodeградируемый полимер для биомедицинского применения – полимолочная кислота (ПЛК), поскольку она может быть получена в контро-

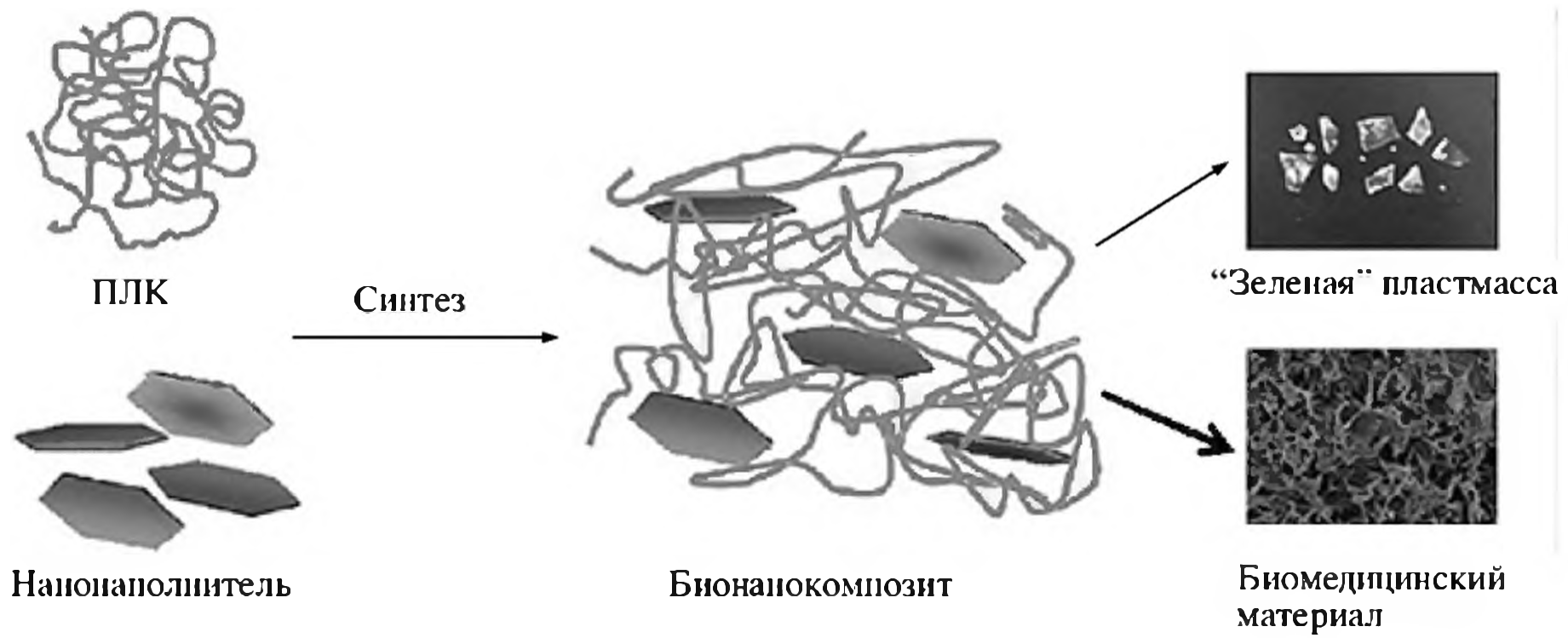


Рис. 6.17. Общая схема получения бионанокомпозита на основе биodeградируемых полимеров

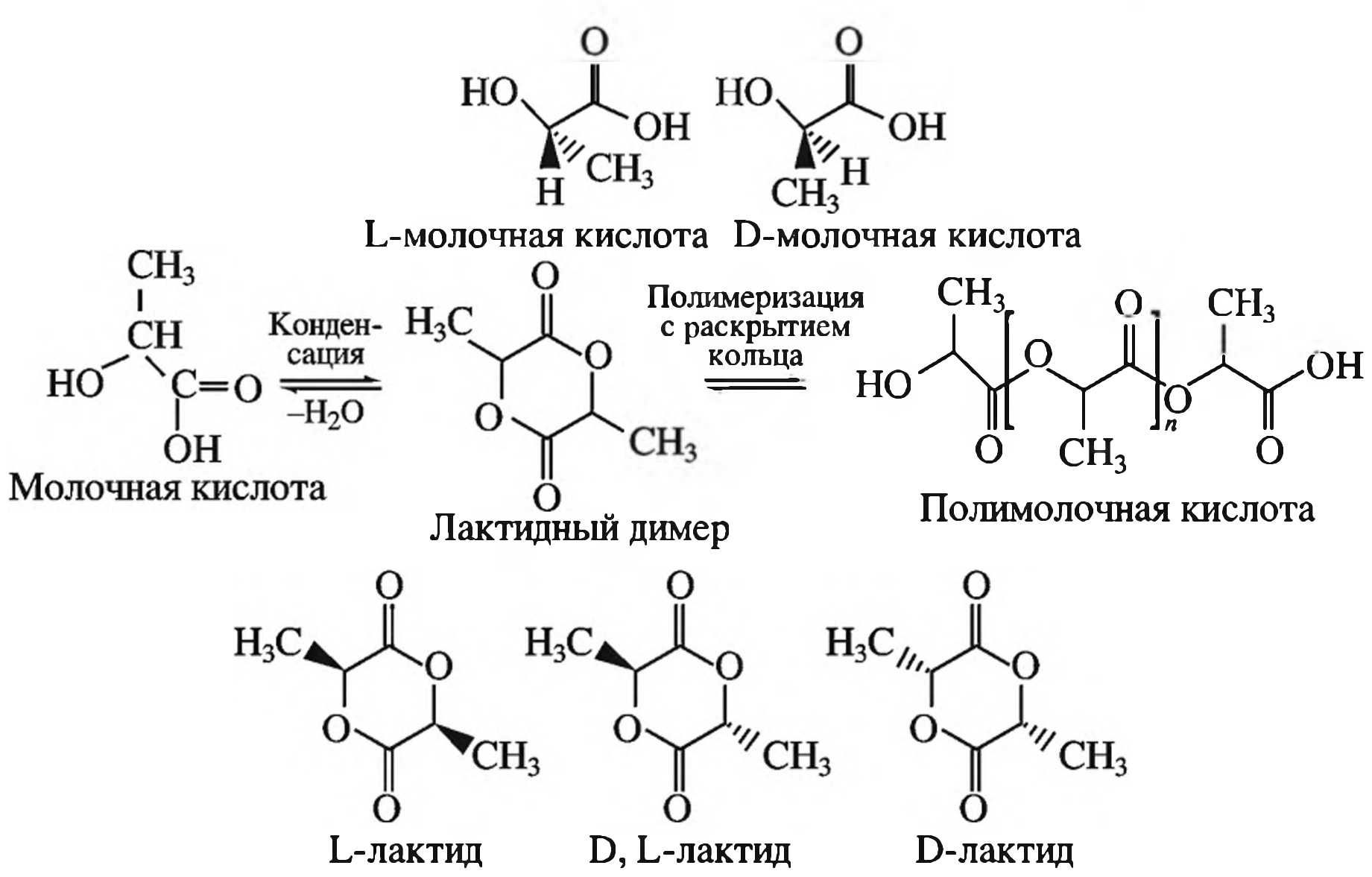


Рис. 6.18. Стереонизомеры молочной кислоты, схема синтезов лактидного димера и высокомолекулярной ПЛК, диастереонизомерные формы лактидов

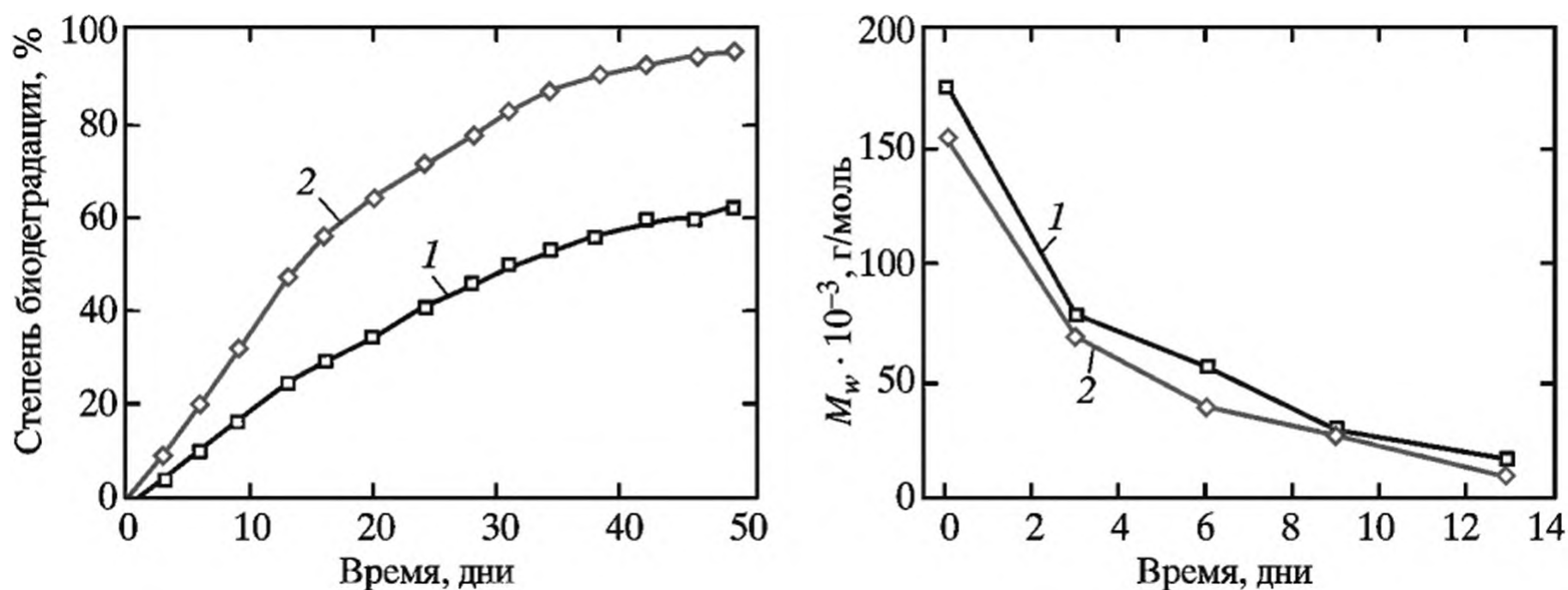
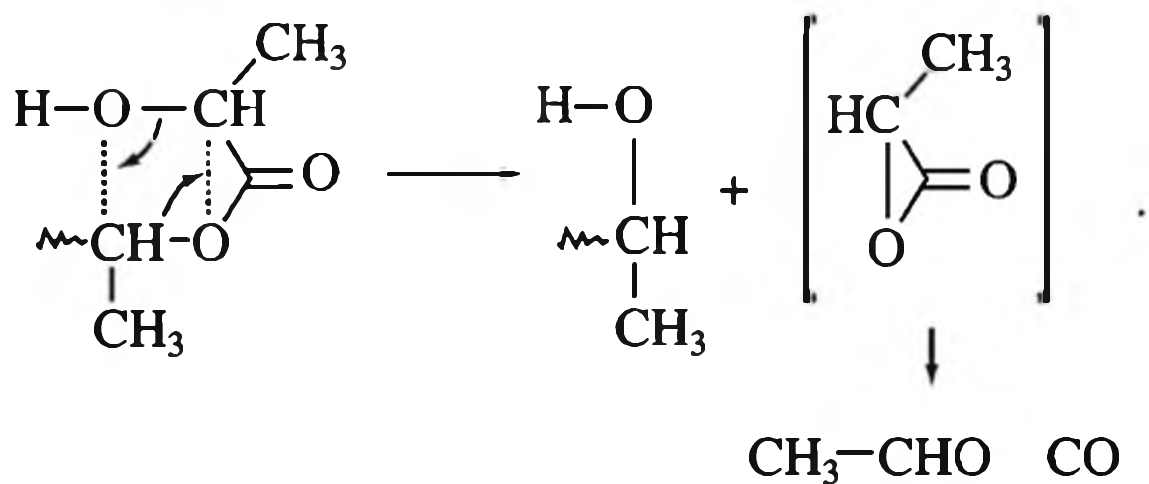


Рис. 6.19. Биodeградирующая способность ПЛК (1) и биокompозита на ее основе, модифицированного 4 мас. % OMMT (2)

лируемых условиях, с предсказуемыми свойствами, такими как модуль эластичности, предел прочности и скорость биodeградации, легкорегулируемой и наноструктурируемой поверхностью [294–304]. Кроме того, ПЛК имеет хорошую биосовместимость *in vivo* и способность к регенерации костной ткани [305–307]. Стереоизомеры и наиболее интересные превращения молочной кислоты, включая полимеризационные, показаны на схеме на рис. 6.18.

Хотя ПЛК обладает хорошими механическими и физическими свойствами, биосовместимостью и биodeградируемостью, но она не имеет некоторых фундаментальных характеристик биоматериалов. Например, при выращивании тканей ПЛК должна не только стимулировать и поддерживать рост тканей, но и скорость роста новой ткани и скорость деградации должны быть скоррелированы. В некоторой степени эти свойства могут регулироваться введением OMMT [293] (рис. 6.19).

Нанобиокompозиты полилактоновой кислоты с 3–5% OMMT получают смешением в расплаве в двух различных смесителях – минидвухвинтовом экструдере и миксере с внутренним дозатором, регулирующим реологию расплава. Полученные образцы ПЛК/OMMT в расплаве имели структуру перколяционных сеток [308]. Основной механизм деградации ПЛК включает алкоголиз/ацидолиз внутри- и межмолекулярной эфирной связи полилактидных эфирных групп цепи [309]:



Следы металлов, таких как Sn, Zn, Al и Fe, которые могут присутствовать в полимере (например, как примеси или остатки катализаторов), катализируют реакции внутри/межмолекулярного алкоголиза/ацидолиза и деполиме-

ризации при повышенных температурах: чем более селективным является катализатор, тем менее эффективно его деполимеризующее влияние при высоких температурах. Хотя это касается в основном ПЛК, можно ожидать аналогичного поведения и для других биополимеров [310–312]. Разложение в азоте пластифицированной ПЛК, наполненной Na-ММТ, показывает, что увеличение содержания наполнителя ведет к значительному снижению термической стабильности: температура максимальной скорости разложения (по данным ТГА) непрерывно уменьшается от 370 до 325 °С с увеличением содержания ММТ с 1 до 10 мас. % [313, 314]. Биоккомпозиты на основе ПЛК обладают также пламязамедляющими [315, 316] и огнезащитными свойствами [317, 318].

Модифицирующее влияние органоимодифицированных глин на различные физические и биологические свойства проявляется и для других “зеленых” нанобиоккомпозитов, получаемых из возобновляемых источников, например полиэфиров: полигидроксиалканоатов, поли(3-гидроксобутирата), их сополимеров и др. [274]. Эти материалы – кандидаты в биodeградируемые композиты будущего, привлекают пристальное внимание в качестве объектов для медицинского применения, так как обладают свойствами, не характерными для известных синтетических полимеров (биосовместимость и биodeградируемость, бактериостойкость, фунгистеричность) [319].

Для качественных измерений антимикробной активности нанокомпозитов использовались грамположительные (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательные (*E. coli*) бактерии, а антимикробные свойства различных ПЛК композитов изучались с использованием метода диск-диффузии по диаметру ингибированной композитом против этих бактерий зоны. Сополимер поли(3-гидроксibuтирата) показал четкую зону ингибирования микробов, отнесенную к инкорпорированным наноглинам. Однако другие полигидроксиалканоаты не обнаруживали никакой активности даже при инкорпорировании глины; возможно, из-за особенностей их морфологии. Скорее всего, антимикробные свойства биоккомпозитов, усиленных модифицированной глиной, могут быть связаны с антимикробной активностью их модификаторов – четвертичных аммонийных групп, несущих алкильные цепи. Они разрушают бактериальные клеточные мембраны, подавляя их метаболическую активность и со временем вызывая лизис клетки бактерии [273].

Увеличение концентрации глины проявляется в более сильной антимикробной активности композитов. Согласно [320], более высокая удельная поверхность может быть достигнута увеличением концентрации глины, на которой адсорбируется больше бактерий. Устойчивость грамотрицательных бактерий по отношению к композитам, возможно, связана со спецификой их клеточных структур. Биоккомпозиты подобного типа могут найти новое применение в медицинской и фармацевтической областях благодаря их биodeградируемости *in vitro* и биосовместимости. Пластинчатые каолиновые глины содержат двумерные ламеллы, удерживаемые друг с другом интеркаляционным (или посредническим) слоем. Ламеллы должны в первую очередь эксфолиироваться или химически разделяться и диспергироваться в полимерной матрице, выполняя функцию нанонаполнителей.

Органоглины на основе смектитов и в меньшей степени сепиолитов интенсивно исследовались для получения пестицидных композиций. Связыва-

ние инсектицидов и гербицидов с органомлинами приводило к уменьшению потери их биоактивности, обусловленной летучестью или фотодеградируемостью. Другое важное применение – удаление загрязнений, обладающих органомфильными свойствами.

Новые тенденции в применении органомлин связаны с использованием нетоксичных модификаторов биологического происхождения, например на основе лецитина или разнообразных биополимеров, вместо обычных четвертичных аммонийных сурфактантов. Этот подход применим не только в целях охраны окружающей среды, но и в биомедицинских целях – при создании каркасов для тканевой инженерии или как адъюванты для вакцин.

Интересные возможности природного двуслойного алюмосиликата галлазита со структурой нанотрубок заключаются в способности инкорпорировать активные ингредиенты, что позволит использовать их в сельском хозяйстве, медицине, косметике, при маскировке запахов и во многих других областях.

Как известно, синтетические апатиты проявляют повышенное сродство к тканям “хозяина” и биологическую активность, способствуют повышению совместимости материалов за счет их химического и структурного подобия с кристаллами природного апатита. Нанометровые апатитовые кристаллы в минеральной основе костных тканей обеспечивают более высокую метаболическую активность, чем синтетические. Синтез кристаллов апатита хорошо описан с использованием различных методов, включая твердофазные химические реакции, например механохимические из смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO--Ca}(\text{OH})_2\text{--P}_2\text{O}_5$, CaO и CaHPO_4 [321–325].

Рассмотрим композит желатин–поли-D,L-лактид-гидроксипатитовое нановолокно, приготовленный *in situ* гидротермальной минерализацией [326, 327]. Нановолокна гидроксипатита (НА) равномерно распределены в геле и полимерной матрице. Между ионами $\text{Ca}(\text{II})$ НА и отрицательно заряженными функциональными группами геля в нанокompозите имеют место взаимодействия ионного типа. Кроме того, НА играет важную роль мостика, связывающего полимерный гель и поли-D,L-лактид в нанокompозите, благодаря чему формируется взаимопроникающая сетка. При удалении полимера из композита получают кристаллы чистого НА. На рис. 6.20 представлена связывающая две полимерные цепи с неорганическим нановолокном трехфазная модель, выполненная на основе экспериментальных результатов и объясняющая улучшение механических свойств композита [328, 329].

Коллоидные наносферы кальцийдефицитного апатита диаметром 2–5 нм получают в присутствии полиэлектролита ПАК, используемого как структурно-направляющий агент для синтеза. ПАК-суперпрессант – средство, подавляющее нуклеацию и рост кристаллов в ходе мокрого химического синтеза *in situ*. Он широко используется для получения микро- и нанокристаллических частиц апатита [330, 331] и их биомиметического формирования [332, 333].

Выделим также стеклонаполнитель биоактивного состава со средним диаметром частиц 320 нм, генерированный посредством электропрядения. Нанонити с различной (до 35%) концентрацией гомогенно распределены в растворе ПЛК. Последующей сушкой и термопрессованием получены плотные нанокompозиты, которые индуцируют быстрое формирование искусственного слоя гидроксикарбонатного апатита из физиологического раствора.

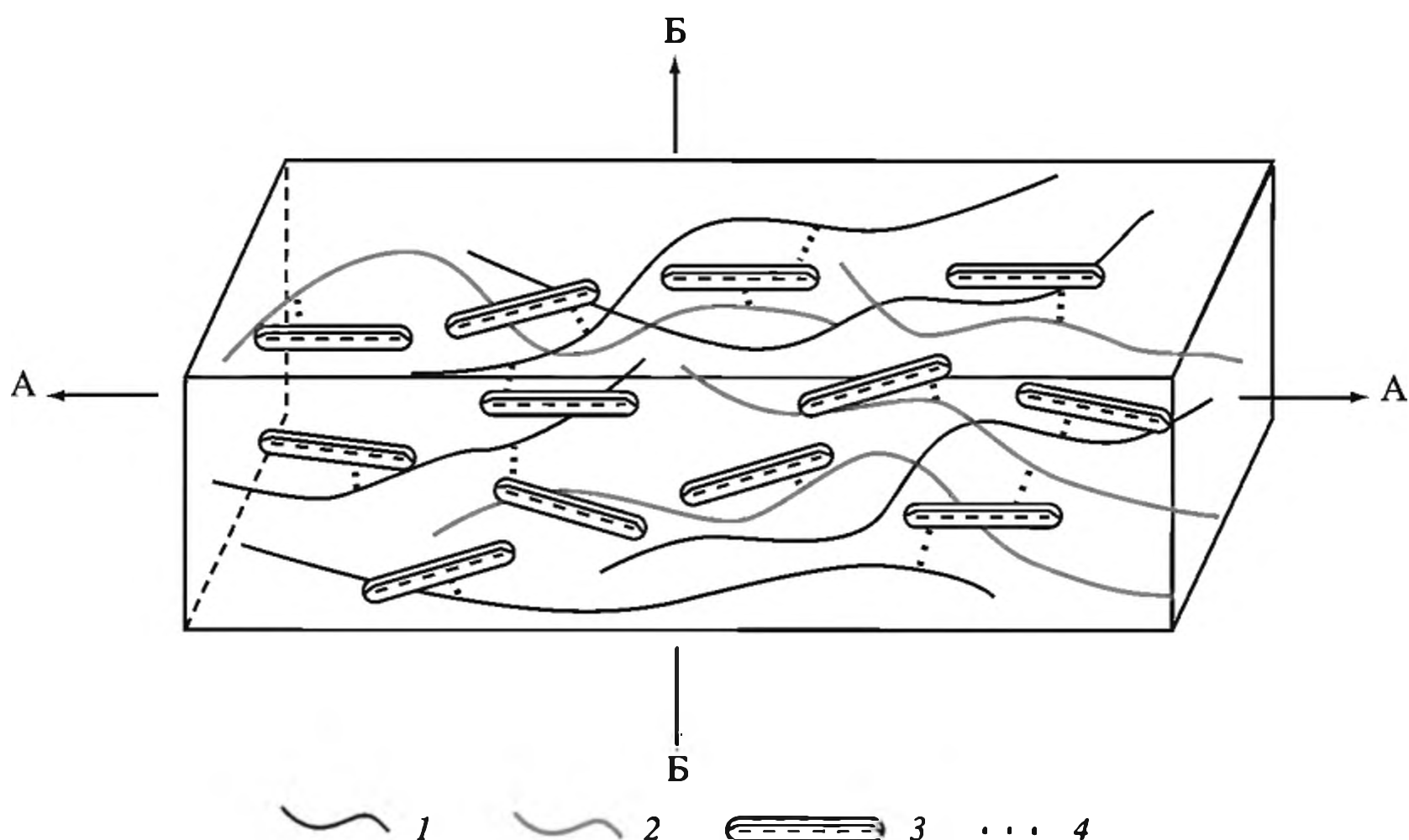


Рис. 6.20. Схематическая модель взаимодействия Ca(II) в НА нановолокнах с отрицательно заряженными группами в молекулярных цепях геля желатина (ГЖ) и поли- D,L-лактида

1 – гель; 2 – поли-D,L-лактид; 3 – *n*-НА-волокна; 4 – межмолекулярные взаимодействия

При увеличении содержания нановолокна от 5 до 25% биоактивность *in vitro* в искусственных условиях улучшалась (остеобластный отклик оценивался в терминах размножения клеток, дифференциации (приспособленности) и минерализации).

6.3.2. Нанокompозиты на основе полисахаридов

Полимерные углеводородные структуры, состоящие из повторяющихся звеньев, соединенных гликозидной связью, представляют одну из самых распространенных групп природных полимеров (целлюлоза, крахмал, декстран, хитин). И хотя первым из биополимеров, начавшимся применяться в качестве основы для тканевых и клеточных имплантов, был коллаген, их использование в создании наноструктурированных гибридных материалов в последние годы возросло, поскольку природные полисахариды могут быть перспективными и доступными заменителями недеградируемых полимеров в силу их способности к биodeградации и биосовместимости.

Интересный путь доставки к микробным клеткам – заключение наночастиц (металлических, металлоксидных, металл-халькогенидных) в макромолекулы водорастворимых галактозосодержащих полисахаридов (арабиногалактана, галактоманнана, каррагинана) по “пищевому признаку” [334–336]. Этот способ эксплуатирует важнейшую естественную функцию таких клеток – активный пищевой поиск с распознаванием и захватом микробными клетками потенциальной пищи, являющейся эволюционно приоритетной. Макромолекула пищевого полисахарида с инкорпорированными наночастицами посредством цитотропного транспорта локализуется на поверхности клеточных стенок. Такой путь обеспечивает малую токсичность наночастиц,

например для серебра LD₅₀ имеет на порядок меньшее значение, чем для исходной соли серебра.

Важнейшим этапом цитоактивности является быстрая биodeградация (биоутилизация) полисахарида за счет отработанной эволюцией ферментной пищевой переработки с освобождением наночастиц (например, серебра) на микробных клетках. После этого цитотоксичность развивается очень интенсивно и приводит к быстрой гибели микробных клеток. Гибридные нанокомпози́ты на основе полисахаридов уже использовались для иммобилизации ферментов без потери их активности и увеличения стабильности [253, 337, 338].

Нанокомпозит на основе монтморрилонита и пуллулана (экзополисахарида микробного происхождения, $M_n = 200\,000$) апробирован как подходящий кандидат для замены синтетических полимеров в кислород-барьерных покрытиях и получения высокосмачиваемых поверхностей новых покрытий [339]. В частности, кислородный барьер и смачиваемость УЗ-озвученного пуллуланового композита, так же как и бионанокомпозитных покрытий на его основе, зависят от объемной концентрации наполнителя и сопоставимы с теоретически предсказанным (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Объемная доля наполнителя и коэффициенты газопроницаемости кислорода для пленки ПЭТ с бионанокомпозитным покрытием [339]

Объемная доля наполнителя	P'O ₂ , мл·мкм·м ⁻² ·(24 ч) ⁻¹ ·атм ⁻¹		Объемная доля наполнителя	P'O ₂ , мл·мкм·м ⁻² ·(24 ч) ⁻¹ ·атм ⁻¹	
	Общий	Для покрытия		Общий	Для покрытия
0.017	883.24	142.32	0.145	163.66	13.93
0.046	659.76	83.25	0.167	139.08	11.65
0.073	476.06	50.98	0.188	154.29	13.06
0.098	332.15	31.79	0.207	209.28	18.37
0.123	228.01	20.27			

Целлюлоза – высокофункционализированный, линейный жесткоцепной гомополимер, образующийся из повторяющихся звеньев *d*-глюкозных строительных блоков – характеризуется гидрофильностью, хиральностью, биodeградируемостью и имеет широкие возможности для химической модификации и формирования разнообразной полукристаллической волокнистой морфологии. По данным обзора [340], наноразмерные целлюлозные волокнистые материалы (т.е. микрофибриллярная и бактериальная целлюлоза (BC)) перспективны для получения бионанокомпозитов, поскольку имеются в изобилии, обладают высокой прочностью и жесткостью, легким весом и биodeградируемостью. Нанокомпозиты высокой прочности получают [341], используя листы BC, импрегнированные фенольной смолой и спрессованные при 100 МПа.

Многие компании производят и используют биокомпозиты (от древесных порошков до растительных волокон (подобно *Ananase rectifolius*, *Cocos nucifera* L., *Agave* sp. и *Corchorus* sp.)) в компонентах сидений, дверей, панелей, внутренних частей или в багажниках автомобилей. Например, в автомобилях марки Mercedes-Benz A-Class содержится 27 компонентов, состоящих из растительных волокон [342]. Сведения о синтезе, структуре и свойствах таких модифицированных природных материалов весьма многочисленны

(см., например [343–345]). Отметим лишь, что наноцеллюлоза или наноструктурированные минералы (например, галлуазит, модифицированные бентониты и монтмориллониты) – пример коммерциализованных органо-неорганических гибридных бионаноматериалов [346, 347].

Наноккомпозиты на основе ацетата целлюлозы – коммерческая органоглина (Cloisite30B), триэтилцитрат с различным содержанием антимикробных агентов (тимола и циннамальдегида) – получены техникой отлива из раствора. Антимикробная активность зависит от содержания эфирных масел в наноккомпозите; существенное влияние оказывает и органоглина [348]. Значительный пластифицирующий эффект наблюдали для тимола и циннамальдегида в целлюлозном наноккомпозите. Наконец, активные наноккомпозиты проявили значительную антимикробную активность по отношению к *L. innosua*, причем она была выше для наноккомпозита с циннамальдегидом, чем с тимолом. Наноккомпозит с тимолом показывал более высокую антимикробную активность, чем пленки ацетатцеллюлозы без нанонаполнителя. Присутствие органоглины может вносить вклад в увеличение антимикробной активности ацетата, пропионата и бутирата целлюлозы. Наибольший интерес представляет ацетат целлюлозы из-за его биodeградируемости в сочетании с прекрасной оптической прозрачностью и высокой жесткостью, а также из-за имеющейся возможности получать пленки методом полива [349].

Нановолокна ВС используются как прочные биотемплаты для одностадийного получения новых наноккомпозитов Au – бактериальное целлюлозное волокно. Нановолокна ВС однородно покрываются наночастицами Au из водной суспензии с использованием ПЭИ в качестве восстанавливающего и связывающего посредством водородных связей агента [350]. Предложен вероятный механизм формирования Au–ВС наноккомпозитов с различной толщиной Au оболочки, которые являются перспективными для иммобилизации ферментов и для получения биосенсоров.

Крахмал. Гранулы крахмала – частично кристаллические и состоят в основном из двух полисахаридов – глюкопиранозных гомополимеров амилозы и амилопектина (рис. 6.21). Процессы конверсии крахмала – кислотный гидролиз, окисление, декстринизация или пироконверсия и ферментативный гидролиз. В межплоскостное расстояние ММТ может проникать только линейный полимер амилоза в отличие от огромных глобул разветвленного амилопектина (рис. 6.22). При этом прирост разрывной нагрузки и краевого угла смачивания выше для эксфолиированного, чем для интеркалированного наноккомпозита, что связано с более высокой степенью взаимодействия в нем биомакромолекул с частицами ММТ [351–354].

Наноккомпозиты на основе крахмала, пластифицированного глицерином, получают в процессе интенсивного перемешивания, используя природную смектитную глину ММТ, каолинит, гекторит или модифицированный четвертичными аминами жирных кислот гидрированного таллового масла гекторит. Во всех случаях добавки глины увеличивают модуль Юнга и модуль сдвига. ММТ и немодифицированный гекторит обеспечивают значительно более высокое увеличение этих параметров, чем каолинит и обработанный гекторит, частицы которого имеют более низкое аспектное отношение и более высокую удельную поверхность, чем ММТ. Влияние типа минерала на механические свойства композита проявляется в том, что высокогидрофильные молекулы

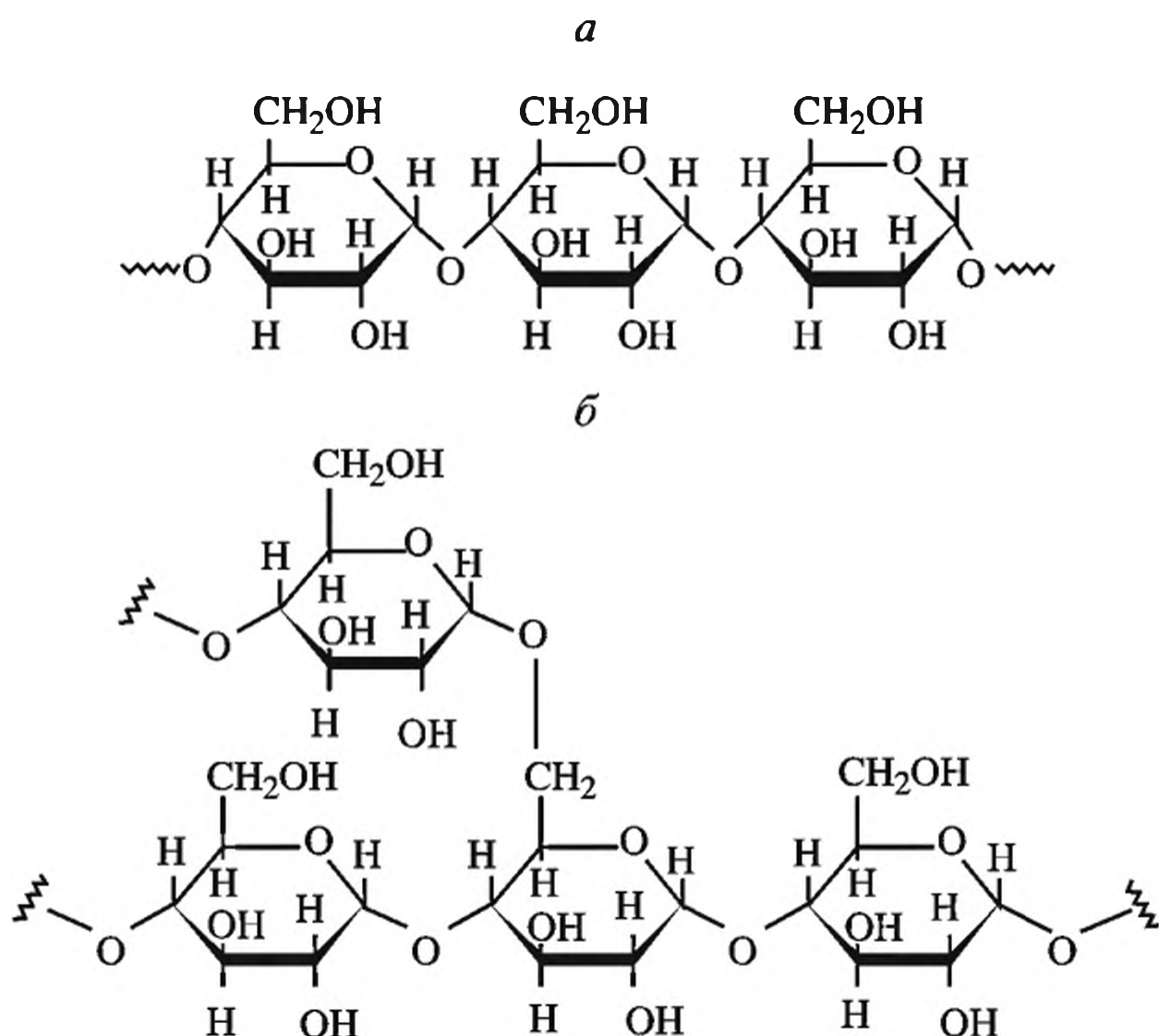


Рис. 6.21. Химическая структура амилозы (*a*) и амилопектина (*b*)

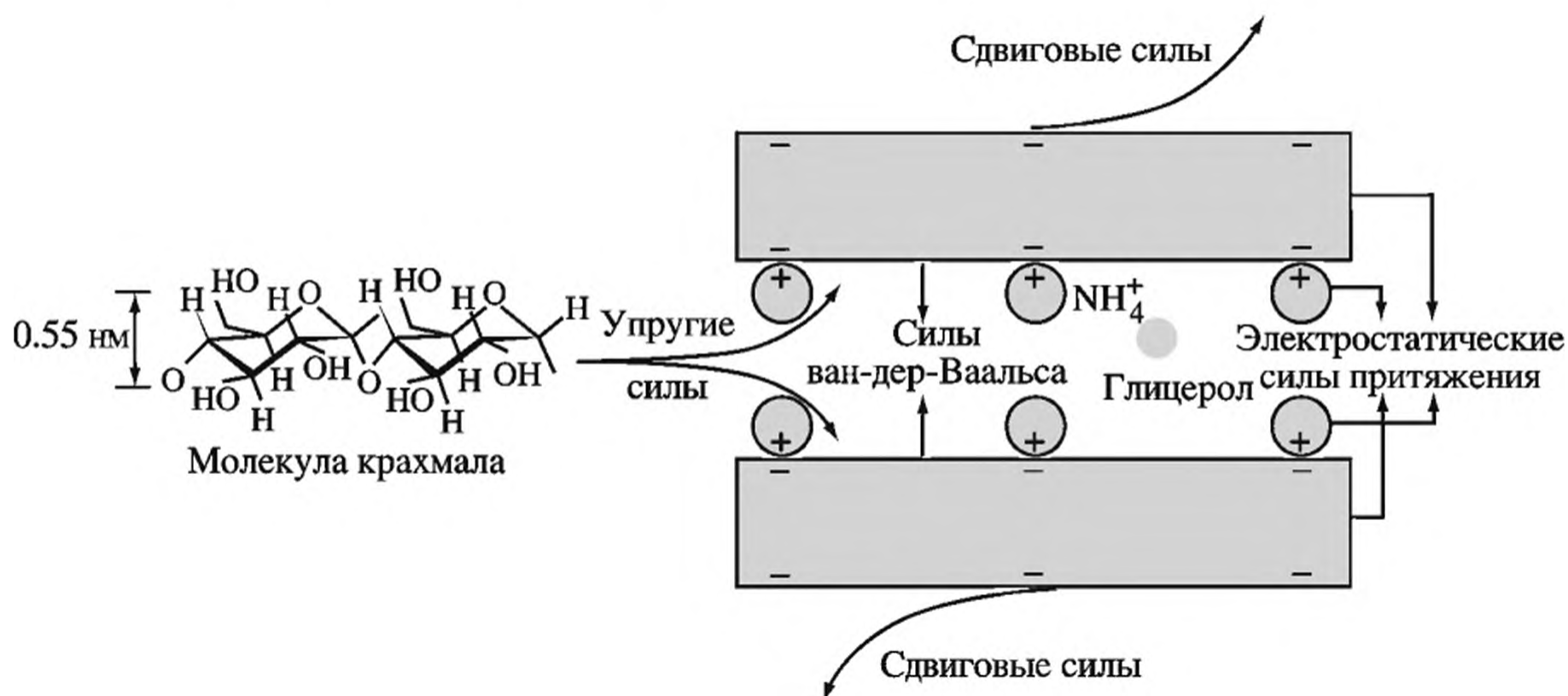


Рис. 6.22. Схема интеркаляции и увеличения межслойного расстояния в композите крахмал/глина

крахмала не способны взаимодействовать с глиной, а ее частицы не могут хорошо диспергироваться [355–358].

Модуль Юнга в нанокompозитах на основе крахмала линейно возрастает с увеличением межгалерейного пространства (рис. 6.23): большее галерейное пространство представляет возможность молекулам крахмала диффундировать между слоями и таким образом промотирует больше межфазных взаимодействий, что приводит к интенсивному упрочняющему эффекту. Динамические реологические свойства смесей крахмалов зависят и от их типа (пшеничные, картофельные и восковые крахмальные зерна), и от

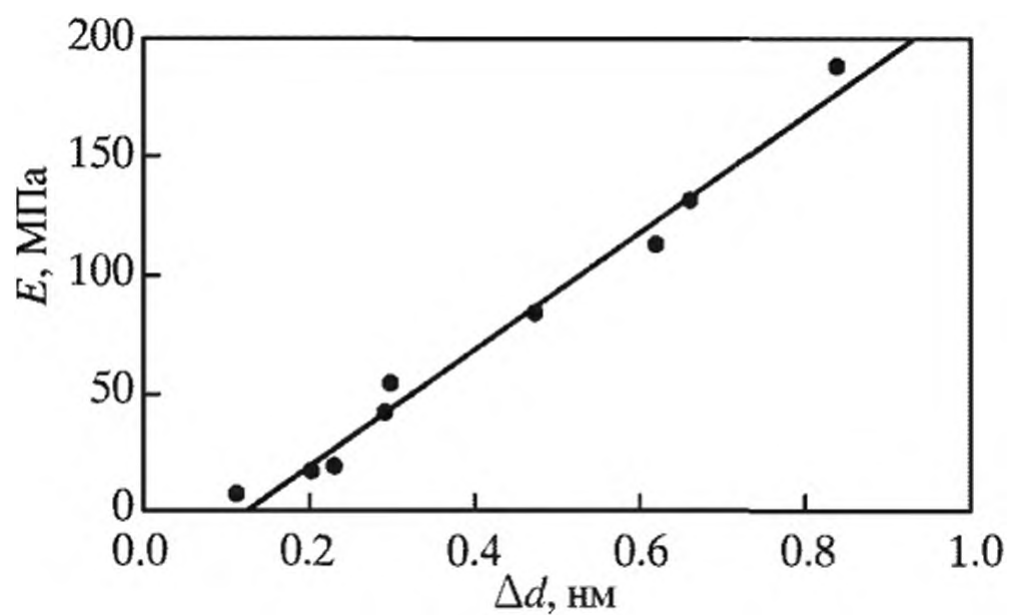
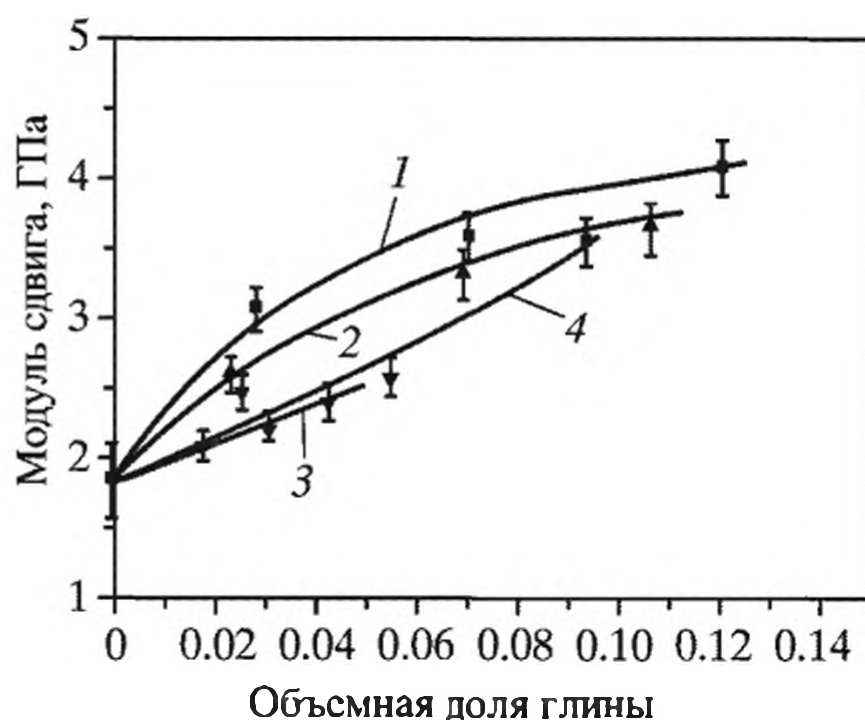
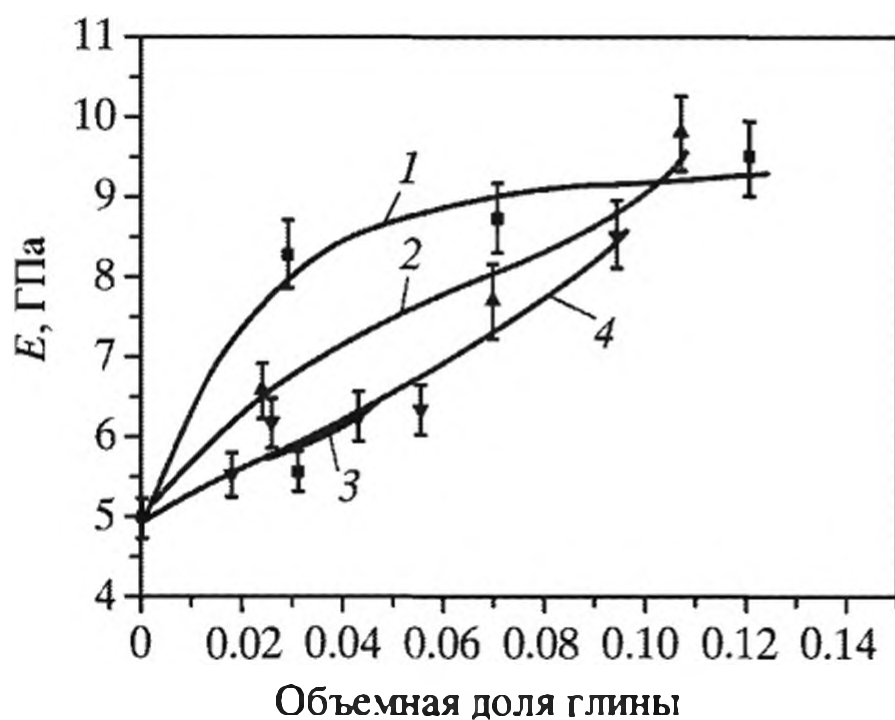


Рис. 6.23. Корреляционная зависимость модуля Юнга (E) и межплоскостного расстояния (Δd) нанокompозита крахмала с 5 мас. %-ным содержанием различных глин

Рис. 6.24. Зависимость физико-механических свойств (модуля Юнга (E) и модуля сдвига) термopластических нанокompозитов крахмал/глина от содержания глины

Нанокompозиты: 1 – крахмал–ММТ; 2 – крахмал–немодифицированный гекторит; 3 – крахмал–модифицированный гекторит; 4 – крахмал–каолинит



природы глин, модифицированных различными Cloisite-C (CNa^+ , C30B, C10A и C15A), используемыми в ходе желатинизации крахмала [359]. Композит, полученный сочетанием пшеничного крахмала и CNa^+ (нагретого до 95°C) показал наивысший модуль Юнга [360] (табл. 6.6, рис. 6.24). Это поведение обусловлено двумя факторами: 1) взаимодействие между глиной и амилозой разрушается в ходе желатинизации; 2) происходит формирование материала гелеобразной структуры. Однако при этом положение дифракционных пиков не изменялось. По-видимому, пластины глины остаются в стопочной конфигурации, а взаимодействие с молекулами крахмала происходит лишь на поверхностном уровне [361].

Таблица 6.6. Механические свойства различных крахмалов и глин [360]

Образцы	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация при разрыве, %
Крахмал пшеницы	28.3 ± 1.8	2.24 ± 0.04	31.7 ± 1.5
Крахмал пшеницы + 3 мас. % ММТ-Na	35.6 ± 0.6	2.32 ± 0.08	27.3 ± 0.6
Крахмал пшеницы + 6 мас. % ММТ-Na	39.2 ± 1.4	1.90 ± 0.06	21.0 ± 0.8
Крахмал пшеницы + 3 мас. % Na-сепиолит	45.3 ± 1.8	2.91 ± 0.06	36.5 ± 2.1
Крахмал пшеницы + 6 мас. % Na-сепиолит	67.3 ± 2.3	2.99 ± 0.04	31.0 ± 1.0

Хотя смеси крахмал/глина готовят различными путями, однако наиболее важные процедуры (отлив, интенсивное перемешивание, экструзия) относятся к двум различным механизмам смешения глины и молекул крахмала [362], как и в синтетических полимерах. Наиболее часто используемое оборудование для этого – экструдер, сочетающий сдвиговые и растягивающие напряжения. Эта техника, используемая совместно с каландрированием или формованием раздувом, может оказывать дополнительное воздействие в ходе экструзии, частицы наноглины также могут быть ориентированы в одном специальном направлении [363].

В условиях интенсивного механического воздействия в роторно-пульсационном устройстве получены нанокомпозиты на основе кукурузного крахмала и Na-монтмориллонита [364]. Межслоевое расстояние при этом расширяется от 1.28 до 1.84 нм (рис. 6.25), что создает условия для разрушения кристаллической структуры глинистого минерала, образования единичных пластин (клейстеризованная дисперсия) и распределения их в биополимере.

Размер частиц глины также является важным фактором для формирования механических свойств нанокомпозита. Чем выше степень интерламинарного разделения (d), тем выше модуль эластичности. Степень интеркаляции/эксфолиации зависит от химической модификации глины и ее совместимости с молекулами крахмала. Отметим, что интеркаляционный путь перспективен и для стабилизации гидрозолей биоконъюгатов наночастиц и биомолекул. Это позволит применять их для получения антимикробных мазей, присыпок, сорбентов для раневой хирургии и др.

Хитозан – мультифункциональный полимер на основе полисахаридов, включающий активные гидроксильные и аминогруппы. Он рассматривается как оптимальный стартовый материал для многих целей, например для адсорбции [365–367], и может входить в состав многокомпонентных металлополимерных систем (например, наночастицы золота – хитозан – меллитин (пчелиный яд)) с сохранением биологической активности биопептидов или гипогликемической активности (для системы наночастицы золота – инсулин – хитозан) [368]. Одно из преимуществ хитозана заключается в том, что для гидролиза углеводов на основе хитина в организме человека нет специфических ферментов.

Схема внедрения хитозана между слоями окисленного графита (ОГ) может быть представлена в виде, показанном на схеме 6.3.

Мы не рассматриваем здесь целый ряд нанокомпозитов на основе других полисахаридов, в том числе и декстранового ряда (запасных полисахаридов дрожжей и бактерий, образованных остатками глюкозы, используемых как заменители плазмы крови) и др.

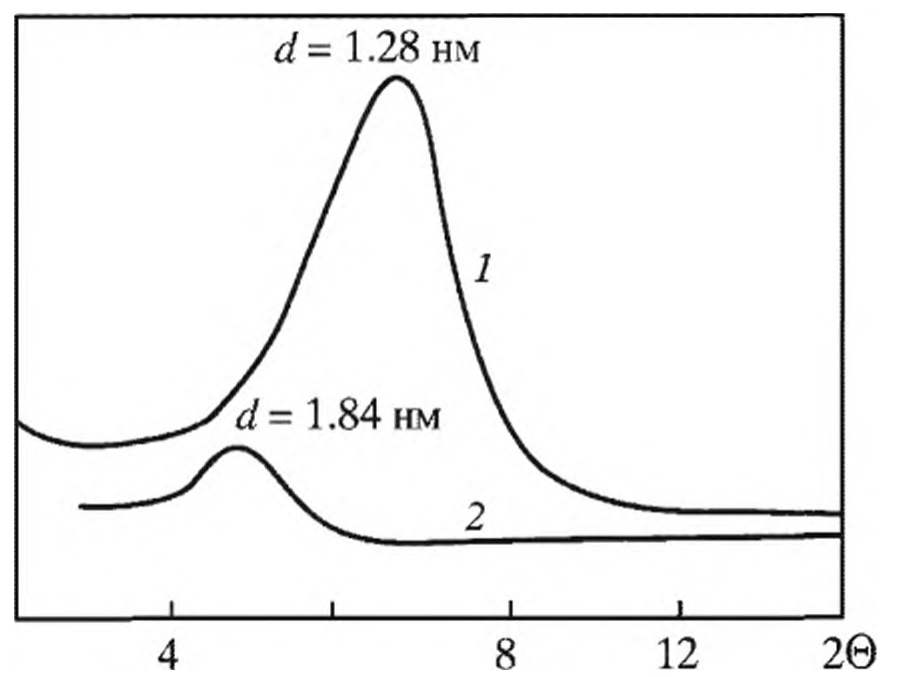


Рис. 6.25. Дифрактограммы ММТ (1) и нанокомпозита крахмал + ММТ (2)

Состав нанокомпозита: биополимер : глицерин : ММТ = 69 : 27.5 : 3.5

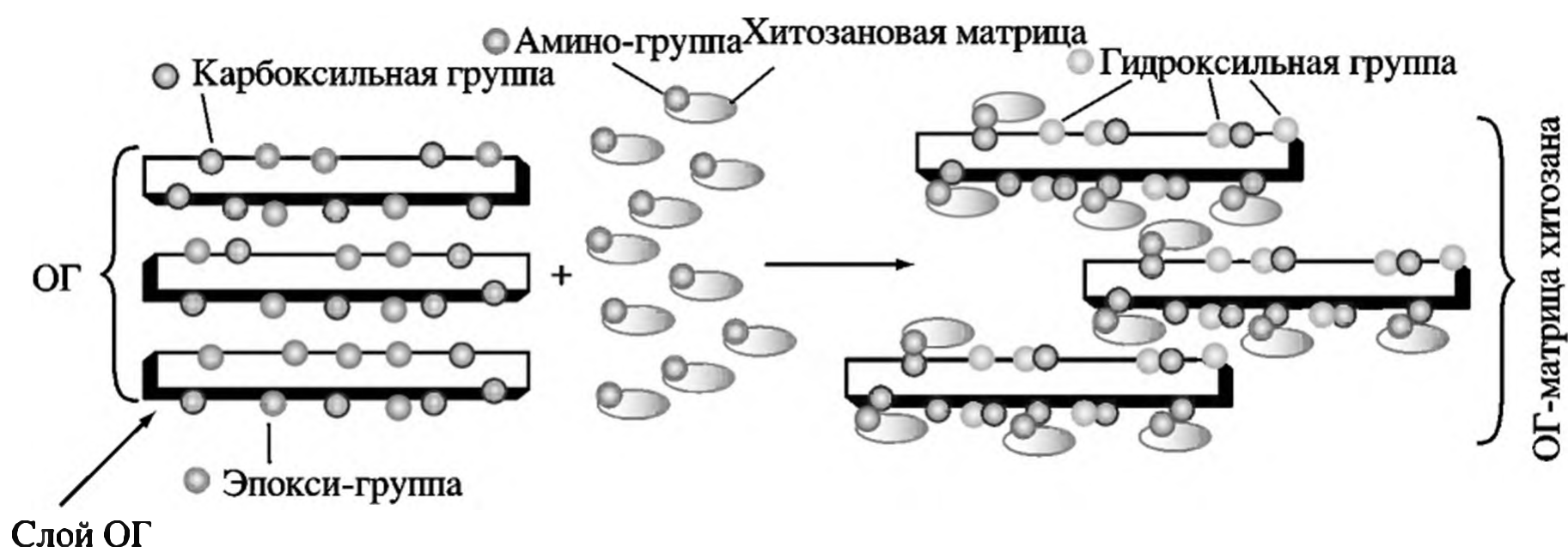


Схема 6.3. Интеркаляция хитозана в межслоевые пространства окисленного графита

6.3.3. Биомедицинское применение гибридных нанокомпозитов

Рассматриваемые гибридные природно-искусственные нанокомпозиты важны в медицине (лекарства), генной инженерии (ДНК, РНК), биотехнологии (белки, индивидуальные клетки), пищевой промышленности и др. [369–372]. Амилоидные волокна составляют один из наиболее распространенных и важных природных самособирающихся ансамблей молекулярных нанобиоматериалов (нанопроволок, слоистых материалов, гелей, каркасных темплатов и жидких кристаллов) с использованием стратегии “bottom-up”, предусматривающей получение наночастиц сборкой из атомов и молекул [373].

Липидные бислойные везикулы – хорошо известные материалы, интенсивно применяемые как супрамолекулярные ансамбли для конструирования молекулярных устройств. Получили известность липосомы, покрытые керамикой – так называемые керасомы [374] – новейшие органо-неорганические гибриды, состоящие из липосомальной мембраны с керамической поверхностью. Керасомы синтезируют из органоалкоксисилановых амфифилов (рис. 6.26) в условиях золь-гель реакции [375]. Диаметр наночастиц составляет 70–300 и 20–100 нм для компонентов 1 и 2 соответственно (см. рис. 6.26). Результаты показывают, что ни керасом-плазмидный комплекс, ответственный за трансфекцию (~70 нм), ни керасомы без ДНК (60–70 нм) не являются токсичными. Различные дополнительные функциональности (магнитные, люминесцентные, сенсорные) могут быть приданы оболочке капсулы введением наночастиц Fe_3O_4 , CdS и др. [376, 377].

Магниторезонансная томография (МРТ), гипертермия, контролируемая доставка лекарств [378, 379], регенерация костной ткани, протезирование зубов достигаются с использованием дополнительных специфических химических агентов: магнетита Fe_2O_3 для томографии и гипертермии, функционализации органосиланов (связывающих агентов) для доставки лекарств, биомодификаторов. Одно из перспективных применений бионанокомпозитов – клиническая МРТ. Противоопухолевые химиотерапевтические лекарственные средства (химические, биологические, генетические, радиологические) вызывают нарушение обмена нуклеиновых кислот, препятствуют процессам биосинтеза и функции ДНК, угнетают кроветворение, пищеварение, являются кардио-, нейро- и нефротоксичными. Задача создания систем направленной доставки лекарственных

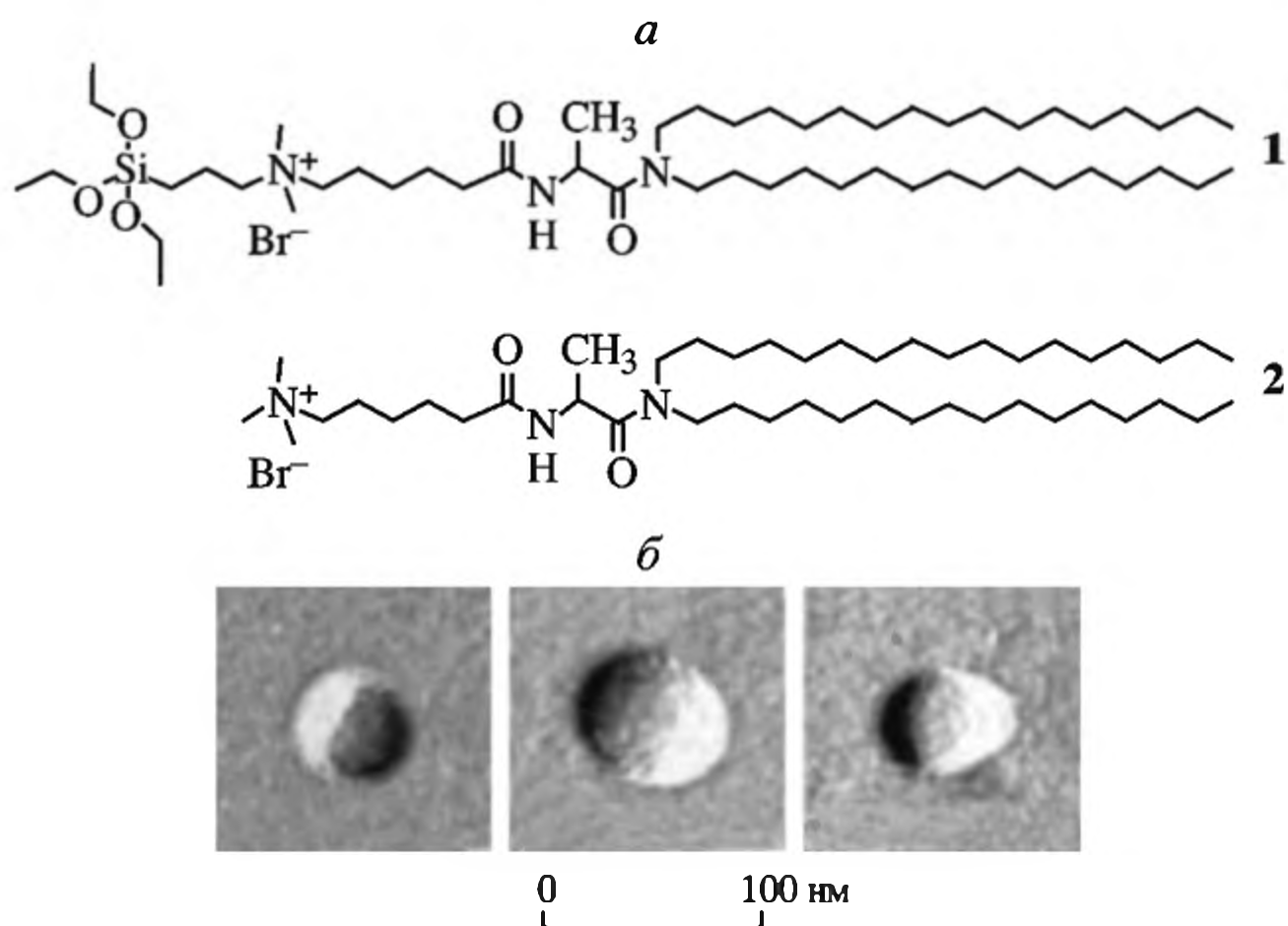


Рис. 6.26. Структура двух (1, 2) липидов (*a*) и ПЭМ липосомы, формирующейся в воде с концентрацией 12.5 мМ (*б*)

средств (СДЛ) в клетки опухоли (см. раздел 6.2.2), в том числе и с помощью магнитных носителей, является чрезвычайно актуальной. Их фиксация и депонирование в зоне опухоли даст возможность значительно уменьшить терапевтическую дозу препарата и свести к минимуму токсико-аллергические реакции организма [380, 381]. К методам пассивной иммунотерапии в онкологии относятся и использование моноклональных антител, эффективность применения которых сравнима с химиотерапией при более низком уровне токсичности.

Особое место отводится разработке магнитоуправляемых лекарственных препаратов химиотерапевтического, диагностического и гипертермического действия. Известны два механизма, используя которые клетка становится устойчивой ко многим лекарствам: увеличение выброса лекарства через мембрану клетки и увеличение антиапоптозных путей. Использование нанотехнологии для создания СДЛ позволило преодолеть ограничения антинеопластических лекарств за счет увеличения растворимости лекарства и уменьшения токсичности для здоровых клеток. Инкапсулирование лекарств в наночастицы позволяет обходить систему выброса, тем самым увеличивая внутриклеточную концентрацию лекарства.

Малые интерферирующие РНК, участвующие в подавлении экспрессии генов на стадии трансляции (siРНК), способны нарушать работу сигнальных клеточных путей, например ингибируя антиапоптозные пути в ходе противоопухолевой терапии. Использование наноносителей для доставки siRNA ингибирует деградацию путем защиты siRNA цепей, увеличивая время их жизни в крови. Совместная доставка лекарств и siRNA в одной и той же системе может быть более эффективной в преодолении устойчивости раковых клеток, чем их обработка отдельными системами, несущими или siRNA, или лекарства. Прогресс в области наноразмерных систем содоставки для преодоления устойчивости клеток ко многим лекарствам проанализирован в недавнем обзоре [382].

Клиническое внедрение томографии в начале 1980-х годов революционизировало диагностику и ускорило разработку контрастных агентов, характеристики которых и методы детекции широко варьируются [383]. Так, дендримеры вовлечены в биомедицинские исследования как разнообразная платформа для получения наноматериалов с необходимыми свойствами [384]. Гибридные суперпарамагнитные нанокомпозиты используются в томографии для локализации и диагностики мозгового и сердечного инфаркта, повреждений печени или опухолей. В этих органах наночастицы аккумулируются в высокой концентрации из-за различия в составе тканей и/или эндоцитозных и канальных процессов [385]. Для МРТ обычно используются суперпарамагнитные контрастные агенты, которые состоят из наночастиц, имеющих $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ядро, инкапсулированных в полисахариды декстранового семейства с коммерческим названием “суперпарамагнитные оксиды железа” (SPIOs), которые доступны на рынке. Известны также коллоидные нанокомпозиты – “ультрамалые суперпарамагнитные оксиды железа” (USPIO) с экстремально малыми (20–30 нм) гидродинамическими размерами, покрытые декстраном, с торговым названием “Sinerem®”.

Предпринимаются значительные усилия для развития новых синтетических путей создания контрастирующих агентов с улучшенными свойствами. Например, биосовместимые гибридные магнитные дисперсии получены из наночастиц (12 нм) Fe непрерывным лазерным пиролизом паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [386]. Разработан новый one-pot путь получения железоксидных контрастирующих агентов термическим разложением Fe(III) прекурсоров [387, 388] – магнитные наночастицы (10 нм) с ковалентным покрытием из полиэтиленгликоля, модифицированного терминальными карбоксильными группами. Гидродинамический размер такой частицы составляет 20 нм. МРТ эксперименты, проведенные на крысах, демонстрируют, что эти частицы имеют хорошую биосовместимость и потенциально могут использоваться как контрастирующие агенты. Также были тестированы для МРТ [389] однородные гибридные магнитные наночастицы, полученные термическим разложением ацетилацетоната железа (III) в горячем органическом растворителе и затем модифицированные 2,3-димеркаптоянтарной кислотой (размер частиц 4–12 нм). Более того, этот материал с сопряженным лигандом оболочки обнаружил превосходную селективность в диагностике рака с опухолеселективными антителами герцептин (Herceptin). Магнитные частицы, инкапсулированные в липосомы (магнетолипосомы⁶), использованы как МРТ контрастирующие агенты ([391] и цит. там литература). Приведем некоторые обзорные статьи по композитам на основе магнитных наночастиц⁷ –

⁶ Преимущество магнитных липосом по сравнению с USPIOs в том, что различные биомедицинские функции могут обеспечиваться посредством сопряжения с биологическими лигандами [390].

⁷ В последнее десятилетие развита и оптимизирована техника приготовления магнитных микросфер, включая формирование in situ структур ядро–оболочка различными вариантами эмульсионной полимеризации, сшивания и т.п. Наиболее часто малоразмерные магнитные частицы покрывают в ходе суспензионной полимеризации. Однако такие частицы имеют широкое распределение по форме и размерам магнитных фракций. Коммерческие магнитные микросферы получают, осаждавая наночастицы в пористый полимерный латекс и изолируя их полимерным слоем. Хотя такой метод является трудоемким и длительным по времени, получаемые нанокомпозиты достаточно однородны, обладают высокой намагниченностью насыщения и соответствуют биотехнологическим требованиям [392–399].

[392–399] – их синтезу, свойствам, функционализации и применению, в том числе и в биологии⁸ [400–403].

Магнитная гипертермия – форма местной гипертермии, целью которой является нагрев крайне локальной области тела. Более 50 лет назад описана локальная магнитная гипертермия с использованием мелкодисперсных магнитных частиц [404]. При экспозиции в переменном магнитном поле эти частицы могут действовать как локальный источник тепла в определенной области человеческого тела – мишени. Превращение электромагнитной энергии наночастиц и воздействие на клетки реализуется по фототерапевтическому или фотокаталитическому механизмам [405]. В наночастицах металлов за счет коллективных колебаний электроны проводимости поглощают электромагнитное излучение, а возбуждаемые электромагнитные плазмонные колебания диссипатируют в нагрев решетки наночастиц с последующим нагревом окружающей среды, включая локализованные клетки. Такие фототермальные эффекты могут достигать значительных величин: например, локальный перегрев клеток может достигать сотен градусов [406].

Сопоставлен отклик наночастиц магнетита, диспергированных в двух различных средах: водных растворах и 2%-ном агарозном геле [407, 408]. Значительное снижение термического эффекта наблюдалось в случае агарозного геля, поскольку в нем броуновское движение затруднено. Термический эффект микросфер $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и некапсулированного Fe_2O_3 , погруженных в агарозу, в обоих случаях одинаков, что указывает на сохранение магнитных свойств наночастиц магнетита при инкапсуляции в мезопористые микросферы.

В последние годы появилась надежда реализовать действенный метод лечения рака. Нагрев магнитных оксидных частиц с низкой электрической проводимостью во внешнем переменном магнитном поле происходит благодаря процессам потери в ходе перемагничивания частиц или в силу фрикционных потерь, если частицы вращаются в среде с определенной вязкостью. Индукционный нагрев магнитных оксидных частиц (через вихревые токи) незначителен в силу низкой электрической проводимости [409]. Апробирована пригодность магнитных наночастиц, покрытых декстраном, для гипертермии рака полости рта [410] в сочетании с генной терапией, а также гипертермии с использованием катионных липосом, заполненных магнитными наночастицами [411]. Гибридные нанокомпозиты с бимодальной противоопухолевой функциональностью приготовлены на основе наночастиц оксидов железа и порфирина [412] и активны в комбинационном лечении фотодинамической терапией и гипертермией.

Существенную роль в конструировании ансамблей на основе биомодифицированных наночастиц выполняют специфические бимолекулярные взаимодействия [413–416]. Так, ДНК может быть использована для сборки наночастиц золота в димеры, тримеры или в агрегаты более высокого ранга.

⁸ В качестве примера опишем синтез магнитного хитозана (Ch). 2 г чистого хитозана растворяли в 400 мл раствора уксусной кислоты. Затем 0.75 г магнитных частиц добавляли к раствору Ch и смесь подвергали ультразвуковой обработке 30 мин. Глутаровый альдегид (сшивающий агент) добавляли к раствору смеси, чтобы предотвратить высокую степень набухания хитозана в водном растворе. Адсорбция синтетического красителя такими адсорбентами рассматривается как тест и как простой и экономичный метод для его удаления из воды и водных отходов.

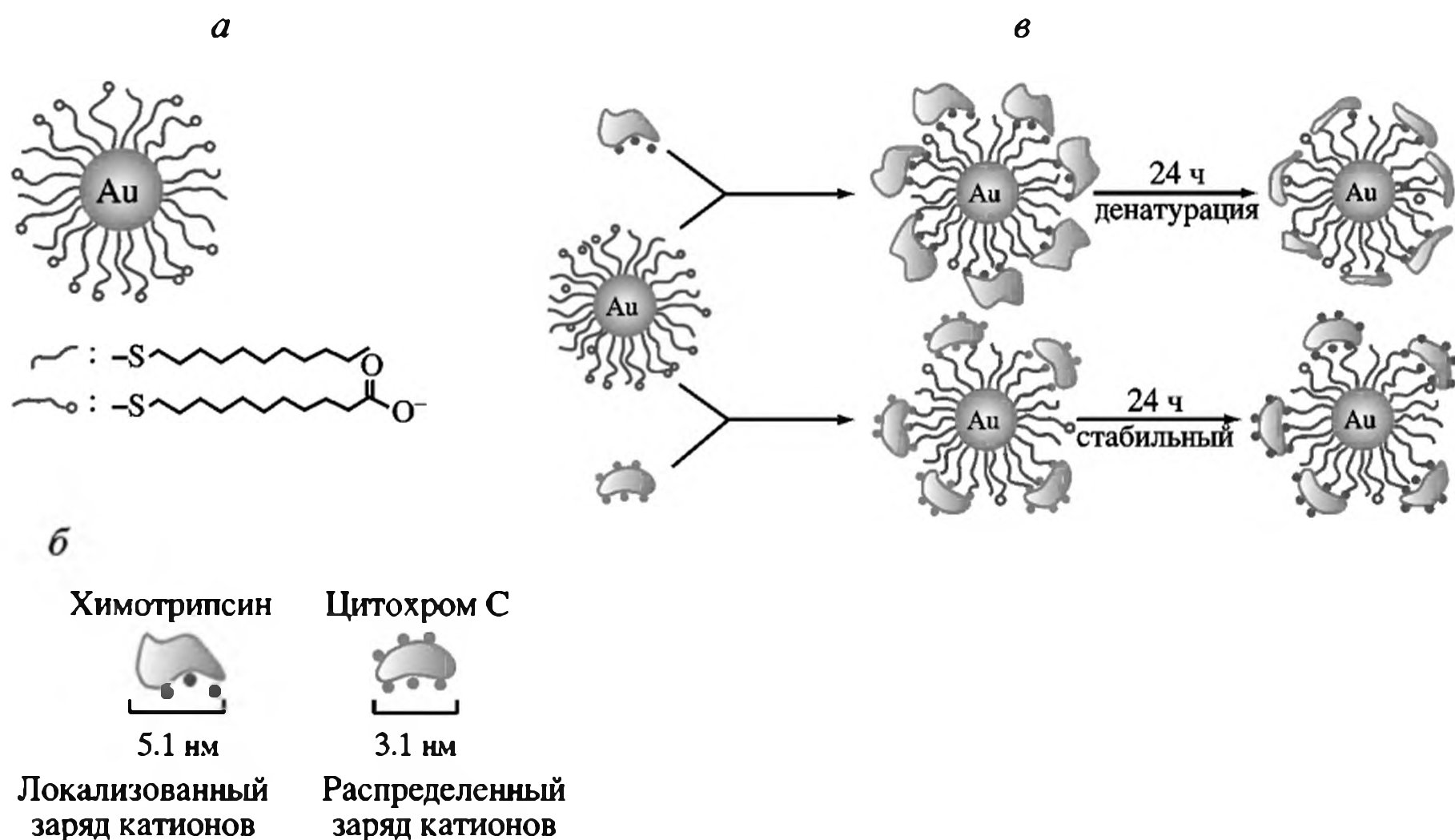


Рис. 6.27

- a.* Смешанные монослойные наночастицы золота с гидрофобной внутренней частью с концевыми карбоксилатными группами.
- б.* Схематичное изображение электростатической поверхности белка: положительные ионы на ChT концентрируются на одной стороне, несмотря на то, что они распределены по всей поверхности CC
- в.* Белок-частица – ансамбль наночастиц золота с ChT и CC

Аналогично наночастицы золота с хемосорбированными антителами [415, 416] или дисульфид-биотиновыми аналогами могут сшиваться посредством введения антигенов и стрептавидина соответственно для образования агрегированных структур наночастиц. Мультикомпонентные наносистемы на основе наночастиц Au, Ag и TiO_2 использованы для направленной доставки и пролонгированного действия белков для терапии социально-значимых заболеваний (инсулина – для перорального применения при заместительной терапии сахарного диабета, пчелиного яда и меллитина – как цитотоксических средств при злокачественных новообразованиях) или адаптогенной эффективности при повреждающем действии радиации и др. [417–419].

Ансамбль наночастиц обеспечивает доступ к пространственно-зависимой модуляции оптических, электронных и магнитных свойств ансамблей для биологического применения. Например, ансамбль наночастица-белок может использоваться для контроля межчастичного расстояния [420] и морфологии путем выбора соответствующего размера белка, его формы и заряда. Так, два типа белков-цитохром С (CC) и химотрипсин ChT – при конструировании композитов (рис. 6.27) по-разному ведут себя на поверхности карбоксилат-функционализированных наночастиц Au. ChT на поверхности частицы разворачивается и действует как линейный полимер, в то время как CC не меняет нативную конформацию, сохраняя такое поведение и в твердом состоянии (см. рис. 6.27, *в*).

Интенсивно исследуются на поверхности магнитных наночастиц функциональные покрытия из альбумина, тромбина, иммуноглобина G с сохранением нативных функциональных свойств (см., например, [421, 422]). Такие нано-

частицы, покрытые антителами, например IgG, могут применяться в технологии магнитного сепарирования для очистки биологических веществ, используемых в иммунологическом анализе, СДЛ, MRI, гипертермии и др. Иногда эти компоненты различным образом сшивают для придания пролонгирующих свойств с сохранением нативных функциональных свойств. Создание наногибридных структур на основе магнитных частиц и ДНК подвергнуто широкому анализу в работе [423]. В особой мере перспективно использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования наночастиц (феррита кобальта), конъюгированных с олигонуклеотидами. Этим методом установлен химический состав таких образований, степень их разрушения при денатурации, определена геометрия молекулы олигонуклеотида и др. [424, 425].

Заключение

Анализ многочисленных разработок в области синтетических, искусственных и природных полимеров показывает, что ни один из типов полимеров не отвечает жестким требованиям имитирования структуры и функции внеклеточного материала или замещения собственных тканевых структур организма. Только бионанокompозитные матрицы способны выполнить эти функции. Так, приоритетное направление регенеративной медицины – создание биоподобных композитных материалов, например на основе коллагена, гиалуроновой кислоты и хитозана, дополнительно нагруженных лекарственными препаратами – антибиотиками, гормонами, витаминами, белковыми факторами и т.п. [426]. Полимер устойчив к биодеградации и проявляет высокие эластические свойства. Поскольку уже в настоящее время ассортимент предлагаемых решений, как правило, довольно широк, перед исследователем в каждом конкретном случае стоит задача поиска баланса между положительными и отрицательными свойствами нанокompозитов. Вне сомнения, эта проблема не потеряет своей актуальности в реконструктивной хирургии, трансплантологии, тканевой инженерии еще долго.

Краткий анализ проблемы делает понятным интерес не только биологов, но и химиков, специалистов в области синтеза новых материалов, к созданию бионанокompозитов и пониманию молекулярных механизмов их действия. Достаточно детально изучена возможность использования органо-неорганических наночастиц для синтеза новых композиционных биоматериалов различной морфологии. Стабилизация получаемых надмолекулярных структур осуществляется за счет множественных водородных, а часто и донорно-акцепторных связей с участием поверхностных групп и донорных атомов органических полимеров. Инкапсулированные керамические наночастицы могут использоваться в качестве биосенсорных устройств, для разработки вакцин и др.

Наиболее важные стороны этой проблемы касаются биоминерализации смешанновалентных полиядерных структур и кластеров в биологии (в частности, это касается оксожелезных, оксомолибденовых или оксомарганцевых структур), путей активации малых молекул с их участием, биосорбции, охраны окружающей среды, биомедицины [427]. В особой мере внимание исследователей фокусируется на биосенсорах с оптическими и электрохимическими системами детекции.

Магнитные свойства бионаноккомпозитов широко используются в ядерном магнитном резонансе и гипертермии. Различные виды наноккапсул применяются для целей доставки лекарств. Как нам представляется, использование гибридных наночастиц и нанокомпозитов в биокаталитических процессах – одно из магистральных направлений современной бионанотехнологии.

Графен – новейшая одноатомарная в толщину двумерная графитная углеродная система – наиболее популярный объект исследований в материаловедении и физике конденсированного состояния [428]. Как отмечалось на примере иммобилизации хитозана в межслойное пространство малослойного оксида графена, такой материал перспективен и для биологического применения.

Сочетание наночастиц металлов с биомолекулами может обеспечить электронное или оптическое преобразование их функций для разработки новых биосенсоров [429]. Благодаря способности биоматериалов к комплементарному распознаванию, функционализация наночастиц биомолекулами может приводить к специфическим взаимодействиям наночастица–биомолекула, т.е. к самосборке и сложным архитектурам. Варьирование химических свойств биомолекулы может использоваться для контроля взаимодействия модифицированной наночастицы с окружающей средой.

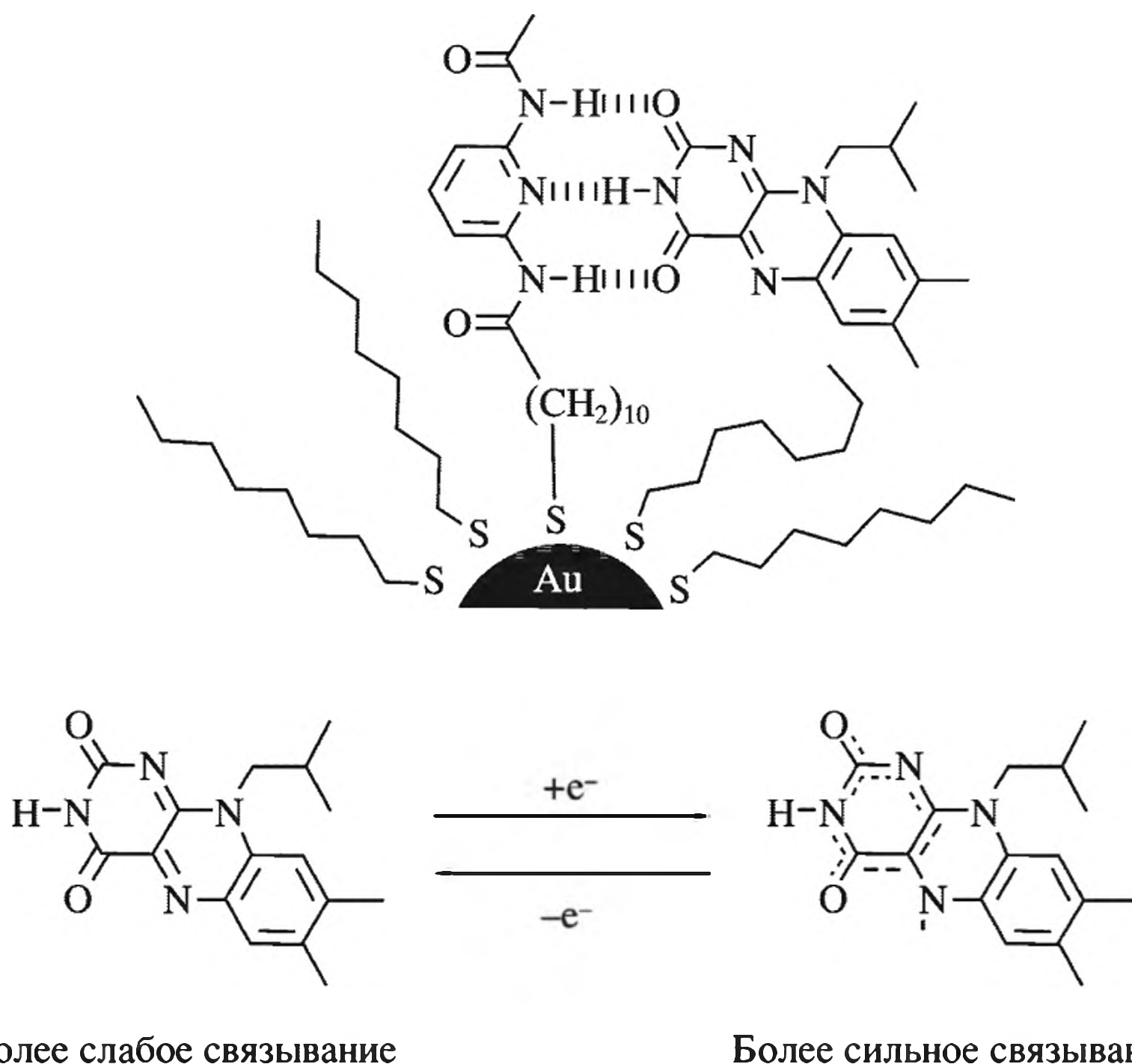


Рис. 6.28. Электрохимически контролируемое распознавание флавина пиридиндиамид функционализированной наночастицей

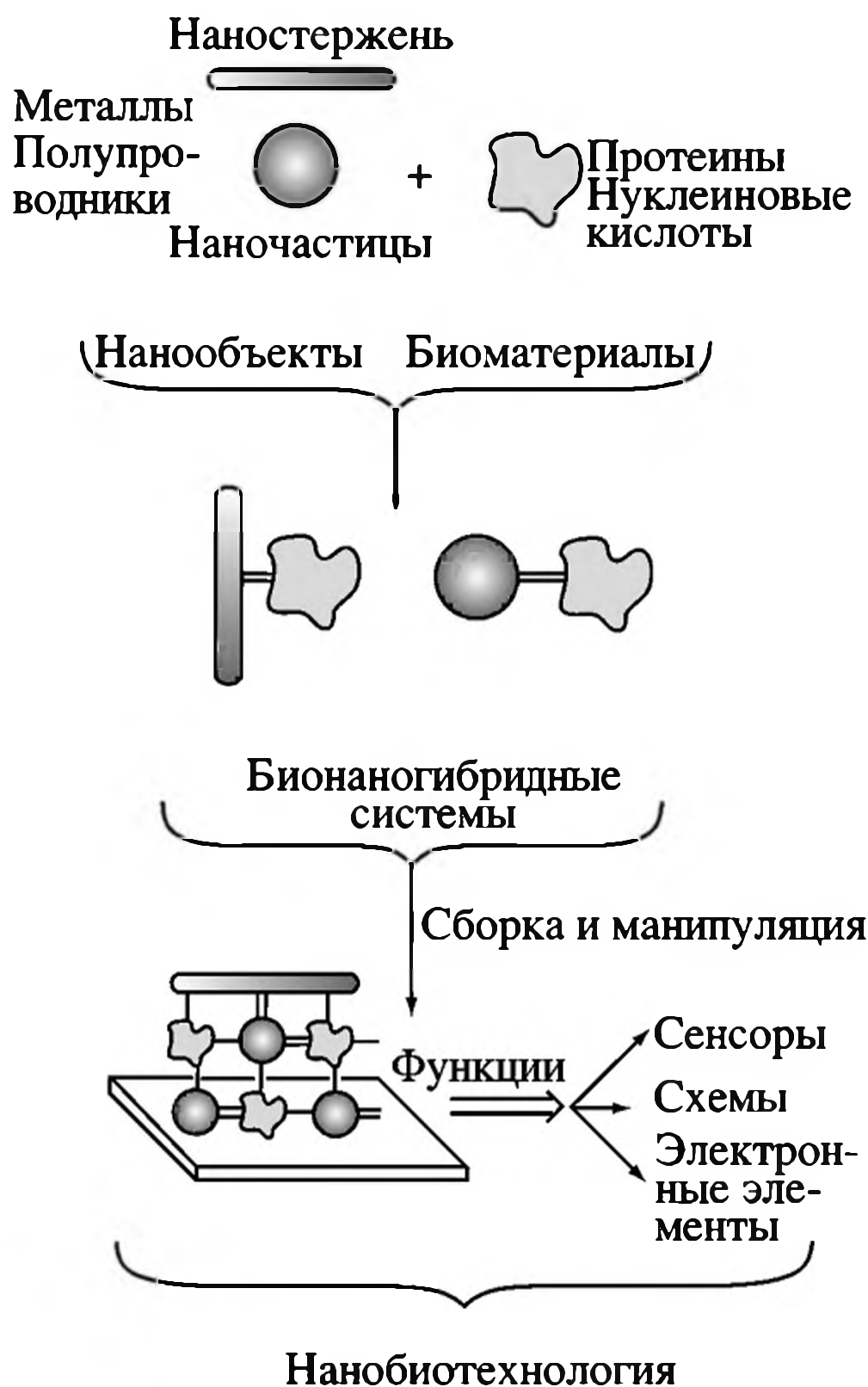


Рис. 6.29. Схема формирования биомолекула–наночастица конъюгатов для создания функциональных устройств

Так, электрохимически можно контролировать разъединение связи биоорганической молекулы с функционализированной поверхностью наночастицы золота, поскольку при электровосстановлении производного флавина возникают более стабильные водородные связи (рис. 6.28) [430].

Подобные подходы находят широкое применение; например, для конструирования антипролиферативных покрытий для стентов и имплантов, снижения риска развития тромбозов и воспалений. Для закрепления трансплантируемого пласта клеток, выращенных *in vitro*, на поврежденный участок организма реципиента используют подложки с культивированными клетками, которые затем рассасываются. Создание интегрированных материалов на основе биомолекул и неорганических нанообъектов, а также организация этих систем в функциональные устройства составляют основу нанобиотехнологии (рис. 6.29) [22].

И все же до сих пор не существует общей методологии конструирования бионаноконкомпозитов (коммерчески доступных препаратов кожи, кожно-хрящевой ткани, кровеносных сосудов), практически нет глубокого понимания механизма их работы (как для терапии, так и для диагностики), не развиты

подходы к использованию таких материалов в качестве молекулярных узнающих элементов и др. Хотя размер частиц может стать определяющим как при синтезе биологически активных препаратов, так и для изучения их свойств, механизма действия и целевой доставки, до сих пор нет сведений о влиянии размерных эффектов (даже на примере серебра) на антибиотические свойства (биологическую активность), а также на токсичность. Целью дальнейших исследований в этом направлении может быть развитие наноструктурированных, multifункциональных и биоиндуцированных гибридных материалов, включая использование новых методов синтеза, придание заранее заданных физических и механических свойств в сочетании с расчетными и другими теоретическими методами, в том числе принципиально новыми подходами идентификации и прогнозирования строения и свойств наноматериалов и их функционально значимых характеристик. Более того, размеры крупных частиц (например, органо-полиоксометаллатных комплексов) сопоставлены с размерами биологических молекул (см. рис. 6.1), что открывает совершенно неожиданные возможности – синтез неорганической клетки с полиоксиметаллатной оболочкой. Пока это воспринимается как фантастика – рождение неорганической биологии [431]. И все же до настоящего времени окончательно не решены проблемы нанобиобезопасности – локализации наночастиц в биообъектах – в органах, тканях и биологических жидкостях с учетом различий в объемах и способах поступления их в живые организмы, хотя известно много работ по разработке количественных методов и средств определения накопления наночастиц различных типов в биообъектах, характере их действия, по методологии определения токсических доз наночастиц (в том числе и с учетом их природы и размера) и на этой основе подходов к контролю безопасности.

Литература

1. Mann S. // *Angew. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 5306.
2. Mann S. // *Nat. Mater.* 2009. Vol. 8. P. 781.
3. Patil A.J., Mann S. // *Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 4605.
4. Collins A.M., Skaer N.J.V., Cheysens T., Knight D., Bertram C., Roach H.I., Oref-fo R.O.C., Von-Aulock S., Baris T., Skinner J., Mann S. // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 75.
5. Knowles T.P.J., Oppenheim T.W., Buell A.K., Chirgadze D.Y., Welland M.E. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. Vol. 5. P. 204.
6. Singh A., Hede S., Sastry M. // *Small.* 2007. Vol. 3. P. 466.
7. Sugunan A., Melin P., Schnürer J., Hilborn J. G., Dutta J. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 77.
8. Gensheimer M., Becker M., Brandis-Heep A., Wendorff J.H., Thauer R.K., Greiner A. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 2480.
9. Dixit S.K., Goicochea N.L., Daniel M.-C., Murali A., Bronstein L., De M., Stein B., Rotello V.M., Kao C.C., Dragnea B. // *Nano Let.* 2006. Vol. 6. P.1993.
10. Bromley K.M., Patil A.J., Perriman A.W., Stubbs G., Mann S. // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 4796.
11. Li T., Ye B., Niu Z., Thompson P., Seifert S., Lee B., Wang Q. // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 1046.
12. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. *Bio-inorganic hybrid nanomaterials: Strategies, syntheses, characterization and applications.* Wiley-VCH, 2007.

13. Vallet-Regi M., Arcos D. Biomimetic nanoceramics in clinical use // Materials to Applications. RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2008.
14. Dong H., Wang D., Sun G., Hinestroza J.P. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6627.
15. Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Ramani R., Pasricha R., Ajayakumar P.V., Alam M., Sastry M. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2001. Vol. 40. P. 3585.
16. Ahmad A., Senapati S., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 3550.
17. Ahmad A., Mukherjee P., Mandal D., Senapati S., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 12108.
18. Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Ahmad A., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // Chem. Bio. Chem. 2002. Vol. 3. P. 461.
19. Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S.A., Kemner K.M., Logan G.A., Summons R.E., Stasio G.D., Bond P.L., Lai B., Kelly S.D., Banfield J.F. // Science. 2000. Vol. 290. P. 1744.
20. Gardea-Torresdey J.L., Parsons J.G., Gomez E., Peralata-Videa J., Troinai H.E., Santiago P., Yacaman M.J. // Nano Let. 2002. Vol. 2. P. 397.
21. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M. // Biotechnol. Prog. 2006. Vol. 22. P. 577.
22. Katz E., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 6042.
23. Макарушев С.А. Геомикробиология и биохимия золота. М.: Наука, 1991.
24. Shurygina I.A., Sukhov V.G., Fadeeva T.V., Umanets V.A., Shurygin M.A., Ganenko T.V., Kostyro Y.A., Grigoriev E.G., Trofimov B.A. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011. Vol. 7. P. 827.
25. Kumar V., Yadav S.K. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2009. Vol. 84. P. 151.
26. Huang J., Li Q., Sun D., Lu Y., Yang X., Wang H., Wang Y., Shao W., He N., Hong J., Chen C. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 105104.
27. Ankamwar B., Damle C., Ahmad A., Sastry M. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. Vol. 5. P. 1665.
28. Singh C., Baboota R.K., Naik P.K., Singh H. // Adv. Mat. Let. 2012. Vol. 3(4). P. 279.
29. Shankar S.S., Ahmad A., Pasricha R., Sastry M. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 1822.
30. Begum N.A., Mondal S., Basu S., Laskar R.A., Mandal D. // Colloids Surf. B. 2009. Vol. 71. P. 113.
31. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M., Rawls H.R., Misra M., Mohanty A.K., Satyanarayana N. // Ceramics Int. 2015. Vol. 41. P. 3305.
32. Rodriguez E., Parsons J.G., Peralta-Videa J.R., Cruz-Jimenez G., Romero-Gonzalez J., Sanchez-Salcido B.E., Saupe G.B., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L. // Inter. J. Phytoremed. 2007. Vol. 9. P. 133.
33. Sharma N.C., Sahi S.V., Nath S., Parsons J.G., Gardea-Torresdey J.L., Pal T. // Environ. Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P. 5137.
34. Gardea-Torresdey J.L., Gomez E., Peralta-Videa J.R., Parsons J.G., Troiani H., Jose-Yacaman M. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 1357.
35. Rodriguez E., Parsons J.G., Peralta-Videa J.R., Cruz-Jimenez G., Romero-Gonzalez J., Sanchez-Salcido B.E. et al. // Inter. J. Phytoremed. 2007. Vol. 9. P. 133.
36. Medentsev A.G., Alimenko V.K. // Phytochemistry. 1998. Vol. 47. P. 935.
37. Baker R.A., Tatum J.H. // J. Ferment Bioeng. 1998. Vol. 85. P. 359.
38. Egorova E.M., Revina A.A. // Colloids. Surf A: Physicochem. Eng. Asp. 2000. Vol. 168. P. 87.
39. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовицкова Т.Н., Киселева О.И. // Вестн. Моск. ун.-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. P. 332.
40. Shankar S.S., Ahmad A., Sastry M. // Biotechnol. Prog. 2003. Vol. 19. P. 1627.

41. Zhu X.L., Yang Q.L., Huang J.Y., Suzuki I., Li G.X. // J. Nanosci. Nanotech. 2008. Vol. 8. P. 353.
42. Bhargava S.K., Booth J.M., Agrawal S., Coloe P., Kar G. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 5949.
43. Shukla R., Nune S.K., Chanda N., Katti K., Mekapothula S., Kulkarni R.R., Welshons W.V., Kannan R., Katti K.V. // Small. 2008. Vol. 4. P. 1425.
44. Kumar V., Yadav S.C., Yadav S.K. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. P. 1301.
45. Njagi E.C., Huang H., Stafford L., Genuino H., Galindo H.M., Collins J.B., Hoag G.E., Suib S.L. // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 264.
46. Singh A., Chaudhary M., Sastry M. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 2399.
47. Ankamwar B., Chaudhary M., Sastry M. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Metal Chem. 2005. Vol. 35. P. 19.
48. Shankar S.S., Rai A., Ahmad A., Sastry M. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 566.
49. L'opez M.L., Parsons J.G., Peralta Videab J.R., Gardea-Torresdey T.L. // Microchem. J. 2005. Vol. 81. P. 50.
50. Li S., Shen Y., Xie A., Yu X., Qiu L., Zhang L. et al. // Green Chem. 2007. Vol. 9. P. 852.
51. Zeng F., Hou C., Wu S., Liu X., Tong Z., Yu S. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 1.
52. Rajkuberan C., Sudha K., Sathishkumar G., Sivaramakrishnan S. // Spectrochimica Acta. Pt A: Mol. Biomol. Spectr. 2015. Vol. 136. P. 924.
53. Голубева О.Ю., Шамова О.В., Орлов Д.С., Пазина Т.В., Болдина А.С., Дроздова И.А., Коряков В.Н. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 37. С. 108.
54. Ghule K., Ghule A.V., Liu J.Y., Ling Y.C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. Vol. 6. P. 3746.
55. Nadagouda M.N., Hoag G., Collins J., Varma R.S. // Crystal Growth & Design. 2009. Vol. 9, № 11. P. 4979.
56. Velmurugan P., Shim J., Kamala-Kannan S., Lee K.-J., Oh B.-T., Balachandar V. // Biotechnol. Prog. 2011. Vol. 27. P. 273.
57. Krumov N., Perner-Nochta I., Oder S., Gotcheva V., Angelov A., Posten C. // Chem. Eng. Technol. 2009. Vol. 32, № 7. P. 1026.
58. Schüler D., Frankel R. B. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999. Vol. 52. P. 464.
59. Niemeyer C.M. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2001. Vol. 40. P. 4128.
60. Van Den Hoek C., Mann D.G., Johns H.M. Algae: An introduction to phycology. Cambridge, van de Poll W.H. UK: Cambridge University Press, 1997.
61. Werner D. // The biology of diatoms: Botanical monograph / Ed. by D. Werner. 1977. V. 13. P. 110.
62. Lee R.E. // Heterokontophyta, Bacillariophyceae / Ed. by R.E. Lee. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
63. Kröger N., Sandhage K.H. // MRS Bull. 2010. V. 35. P. 122.
64. Grachev M.A., Annenkov V.V., Likhoshway Ye.V. // BioEssays. 2008. V. 30. P. 328.
65. He S.Y., Guo Z.R., Zhang Y., Zhang S., Wang J., Gu N. // Mater. Let. 2007. Vol. 61. P. 3984.
66. He S., Zhang Y., Guo Z., Gu N. // Biotechnol. Prog. 2008. Vol. 24. P. 476.
67. Das S. K., Das A. R., Guha A. K. // Small. 2010. Vol. 6, № 9. P. 1012.
68. Klaus T., Joerger R., Olsson E., Granqist S. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1999. Vol. 96. P. 13611.
69. De Corte S., Hennebel T., Verschuer S., Cuvelier C., Verstraete W., Boon N. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2011. Vol. 86. P. 547.
70. De Windt W., Aelterman P., Verstraete W. // Environ Microbiol. 2005. Vol. 7. P. 314.
71. Yong P., Rowson N.A., Farr J.P.G., Harris I.R., Macaskie L.R. // Biotechnol. Bioeng. 2002. Vol. 80. P. 369.

72. *Kashefi K., Tor J.M., Nevin K.P., Lovley D.R. // Appl. Environ. Microbiol. 2001. Vol. 67. P. 3275.*
73. *Chidambaram D., Hennebel T., Taghavi S., Mast J., Boon N., Verstraete W. et al. // Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. P. 7635.*
74. *Deplanche K., Macaskie L.E. // Biotechnol. Bioeng. 2008. Vol. 99. P. 1055.*
75. *Lengke M.F., Ravel B., Fleet M.E., Wanger G., Gordon R.A., Southam G. // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. P. 6304.*
76. *Brayner R., Barberousse H., Hernadi M., Djedjat C., Yepremian C., Coradin T. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. Vol. 7. P. 2696.*
77. *Beveridge T.J., Murray R.G.E. // J. Bacteriol. 1980. Vol. 141. P. 876.*
78. *Tian C., Mao B., Wang E., Kang Z., Song Y., Wang C., Li S. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 3651.*
79. *Hu X., Wang T., Qu X., Dong S. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 853.*
80. *Cui R., Liu C., Shen J., Gao D., Zhu J.-J., Chen H.-Y. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 2197.*
81. *Gallyas F. // Hystochem. 1979. Vol. 64. P. 87.*
82. *Richter J., Seidel R., Kirsch R., Mertig M., Pompe W., Plaschke J., Schackert H.K. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 507.*
83. *Richter J. // Phys. E. 2003. Vol. 16. P. 157.*
84. *Shenton W., Douglas T., Young M., Stubbs G., Mann S. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 253.*
85. *Wahl R., Mertig M., Raff J., Selenska-Pobell S., Pompe W. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 736.*
86. *Метлина А.Л. // Успехи биол. химии. 2001. Т. 41. С. 229.*
87. *Deplanche K., Woods R.D., Mikheenko I.P., Sockett R.E., Macaskie L.E. // Biotechnol. Bioeng. 2008. Vol. 101. P. 873.*
88. *Dieluweit S., Pum D., Sleytr U.B. // Supramol. Sci. 1998. Vol. 5. P. 15.*
89. *Hall S.R., Shenton W., Engelhardt H., Mann S. // Chem. Phys. Chem. 2001. Vol. 2. P. 184.*
90. *Djalali R., Chen Y.F., Matsui H. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 13660.*
91. *Kumara M.T., Tripp B.C., Muralidharan S. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 2056.*
92. *Bailie J.E., Abdullah H.A., Anderson J.A., Rochester C.H., Richardson N.V., Hodge N., Zhang J., Burrows A., Kiely C.J., Hutchings G.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 4113.*
93. *Lloyd J.R., Anderson R.T., Macaskie L.E. // Bioremediation / Eds R. Atlas, J. Philp. Washington DC: ASM Press, 2005. P. 293.*
94. *Lloyd J.R., Yong P., Macaskie L.E. // Appl. and Environ. Microbiol. 1998. Vol. 64. P. 4607.*
95. *Yong P., Rowson N.A., Farr J.P.G., Harris I.R., Macaskie L.E. // Biotechn. Bioeng. 2002. Vol. 80. P. 369.*
96. *Yong P., Rowson N.A., Farr J.P.G., Harris I.R., Macaskie L.E. // Environ. Sci. Technol. 2003. Vol. 24. P. 289.*
97. *Creamer N.J., Baxter-Plant V.S., Henderson J., Potter M., Macaskie L.E. // Biotechnol. Lett. 2006. Vol. 28. P. 1475.*
98. *Mabbett A.N., Sanyahumbi D., Yong P., Macaskie L.E. // Environ. Sci. Technol. Vol. 40. P. 1015.*
99. *Gauthier D., Sobjerg L.S., Jensen K.M., Lindhardt A.T., Bunge M., Finster K. et al. // Chem. Sus. Chem. 2010. Vol. 3. P. 1036.*
100. *Chauhan B.P.S., Rathore J.S., Chauhan M., Krawicz A. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, N 10. P. 2876.*

101. *Lloyd J.R., Pearce C.I., Coker V.S., Pattrick R.A.D., Laan G. van der, Cutting R., Vaughan D.J., Paterson-Beedle M., Mikheenko I.P., Yong P., Macaskie L.E. // Geobiology. 2008. Vol. 6. P. 285.*
102. *Suzuki Y., Kelly S.D., Kemner K.M., Banfield J.F. // Nature. 2002. Vol. 419. P. 134.*
103. *Renshaw J.C., Butchins L.J.C., Livens F.R., May I., Charnock J.M., Lloyd J.R. // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 5657.*
104. *Lloyd J.R. // FEMS Microbiol. Rev. 2003. Vol. 27. P. 411.*
105. *Kumar S.A., Abyaneh M.K., Gosavi S.W., Kulkarni S.K., Ahmad A., Khan M. I. // Biotechnol. Appl. Biochem. 2007. Vol. 47. P. 191.*
106. *Durán N., Marcato P.D., Alves O.L., De Souza G.I.H., Esposito E. // Nanobiotechnol. 2005. Vol. 3. P.8.*
107. *Mikheenko I. Nanoscale palladium recovery: PhD Thesis. University of Birmingham, UK, 2004.*
108. *Mikheenko I.P., Rousset M., Dementin S., Macaskie L.E. // Appl. Environ. Microbiol. 2008. Vol. 74. P. 6144.*
109. *Slocik J.M., Knecht M.R., Wright D.W. // Encyclopedia Nanosci. Nanotechnol. 2004. Vol. 1. P. 293.*
110. *Nair B., Pradeep T. // Crystal Growth Design. 2002. Vol. 2 (4). P. 293.*
111. *Kowshik M., Ashtaputre S., Kharrazi S., Vogel W., Urban J., Kulkarni S.K., Paknikar K.M. // Nanotechnology. 2003. Vol. 14. P. 95.*
112. *Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Parishcha R., Ajaykumar P.V., Alam M., Kumar R., Sastry M. // Nano Let. 2001. Vol. 1(10). P. 515.*
113. *Ahmad A., Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Khan M. I., Kumar R., Sastry M. // Colloids Surf. B. Biointerfaces. 2003. Vol. 28 (4). P. 313.*
114. *Fortin D., Beveridge T. // Biomineralization / Ed. by E. Bäuerlein. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.*
115. *Konishi Y., Nomura T., Tskukiyama T., Saitoh N. // Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2004. Vol. 29. P. 2341.*
116. *Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Ramani R., Parischa R., Ajayakumar P.V., Alam M., Sastry M., Kumar R. // Angew. Chem. Inter. Ed. Engl. 2001. Vol. 40 (19). P. 3585.*
117. *Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Ahmad A., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // Chembiochem. 2002. Vol. 3 (5). P. 461.*
118. *Ahmad A., Senapati S., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // Langmuir. 2003. Vol. 19 (8). P. 3550.*
119. *Ahmad A., Senapati S., Khan M.I., Kumar R., Ramani R., Srinivas V., Sastry M. // Nanotechnology. 2003. Vol. 14(7). P. 824.*
120. *Senapati S., Ahmad A., Khan M.I., Sastry M., Kumar R. // Small. 2005. Vol. 1(5). P. 517.*
121. *Hench L.L., Splinter R.J., Allen W.C., Greenlee T.K. // J. Biomed. Mater. Res. Symp. 1972. Vol. 2. P. 117.*
122. *Braun S., Rappoport S., Zusman R. et al. // Mater. Let. 1990. V. 10. P. 1.*
123. *Nogi M., Yano H. // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1849.*
124. *Xie J., Zheng Y., Ying J.Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 888.*
125. *Berry V., Gole A., Kundu S., Murphy C.J., Saraf R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 17600.*
126. *Berry V., Rangaswamy S., Saraf R.F. // Nano Let. 2004. Vol. 4. P. 939.*
127. *Berry V., Saraf R.F. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2005. Vol. 44. P. 6668.*
128. *Lee S.-K., Yun D.S., Belcher A. M. // Biomacromolecules. 2006. Vol. 7. P. 14.*
129. *Samanta B., Yan H., Fischer N.O., Shi J., Jerry D.J., Rotello V.M. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 1204.*

130. *Nam K.T., Kim D.-W., Yoo P.J., Chiang C.-Y., Meethong N., Hammond P.T., Chiang Y.-M., Belcher A.M.* // Science. 2006. Vol. 312. P. 885.
131. *Vazquez A., Cyras V.P., Alvarez V.A.* // Eds J.I. Moran, L. Avérous, E. Pollet. Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology. London: Springer, 2012.
132. *Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C.* // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 599.
133. *Kim H-W., Lee H.-H., Chun G.-S.* // J. Biomed. Mater. Res. 2008. Vol. 85A. P. 651.
134. *Zheng X., Zhou S., Xiao Y., Yu X., Feng B.* // J. Biomed. Mater. Res. Pt B. Appl. Biomater. 2009. Vol. 91B. P. 181.
135. *Carnes E.C., Lopez D.M., Donegan N.P., Cheung A., Gresham H., Timmins G.S., Brinker C.J.* // Nat. Chem. Biol. 2010. Vol. 6. P. 41.
136. *Ruiz-Hernandez E., Lopez-Noriega A., Arcos D., Vallet-Regi M.* // Solid. State. Sci. 2008. Vol. 10. P. 421.
137. *Liu J.W., Jiang X.M., Ashley C., Brinker C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 7567.
138. *Liu J.W., Stace-Naughton A., Jiang X.M., Brinker C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 1354.
139. *Buranda T., Huang J., Ramarao G.V., Ista L K., Larson R.S., Ward T.L., Sklar L.A., Lopez G.P.* // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 1654.
140. *Zink J.I., Valentine J.S., Dunn B.* // New J. Chem. 1994. V. 18. P. 1109.
141. *Bronshtein A., Aharonson N., Avnir D., Turiansky A., Alstein M.* // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2632.
142. Protein architecture: Interfacing molecular assemblies and immobilization biotechnology / Ed. by Y. Lvov, H. Möhwald. N.Y.: Marcel Dekker, 2000.
143. Immobilized cells and enzymes. A practical approach / Ed. by J. Woodward. Washington, DC: IRL Press, 1985.
144. *Desimone M.F., Helary C., Mosser G., Giraud-Guille M.-M., Livage J., Coradin T.J.* // Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 666.
145. *Eglin D., Maalheem S., Livage J., Coradin T.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2006. Vol. 17. P. 161.
146. *Smitha S., Shajesh P., Mukundan P., Warriar K.G.K.* // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2007. Vol. 42. P. 157.
147. *Smitha S., Shajesh P., Mukundan P., Nair T.D.R., Warriar K.G.K.* // Colloids Surf. B. 2007. Vol. 55. P. 38.
148. *Allouche J., Boissiere M., Helary C., Livage J., Coradin T.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 3120.
149. *Peng S., Gao Q., Wang Q., Shi J.* // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 2675.
150. *Wang Z.Y., Zhao Y., Ren L., Jin L.H., Sun L.P., Yin P., Zhang Y.F., Zhang Q.Q.* // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. Art. 445103.
151. *Jain T.K., Roy I., De T.K., Maitra A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 11092.
152. *Shchipunov Yu.A.* // J. Colloid. Interface Sci. 2003. V. 268. P. 68.
153. *Shchipunov Yu.A., Karpenko T.Yu.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 3882.
154. *Shchipunov Yu.A., Kojima A., Imae T.* // J. Colloid. Interface Sci. 2005. V. 285. P. 574.
155. *Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н.* // Хим.-фарм. журн. 2001. Т. 35, № 6. С. 10.
156. *Медведева С.А., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Тюкавкина Н.А.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 1569.
157. *Singh V., Pandey S., Singh S.K., Sanghi R.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. Vol. 47. P. 58.
158. *Ruiz-Hitzky E., Ogawa P.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 801.
159. *Bathia R.B., Brinker C.J.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 2434.

160. Kato M., Sakai-Kato K., Matsumoto N., Toyo'oka T. // *Anal. Chem.* 2002. Vol. 74. P. 1915.
161. Llobera A., Cadarso V.J., Darder M., Dominguez C., Fernandez-Sanchez C. // *Lab. Chip.* 2008. Vol. 8. P. 1185.
162. Pope E.J.A., Braun K., Peterson C.M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. Vol. 8. P. 635.
163. Rooke J.C., Leonard A., Su B.-L. // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 1333.
164. Weiss S., Tauber M., Somitsch W., Meincke R., Muella H., Berg G., Guebitz G.M. // *Water Res.* 2010. Vol. 44. P. 1970.
165. Catauro M., Raucci M.G., de Marco D., Ambrosio L. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2006. Vol. 77A. P. 340.
166. Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1994. Т. 36, № 2. С. 257.
167. Ермакова Л.Н., Александрова Т.А., Нусс П.В., Вассерман А.М., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1985. Т. 27, № 9. С. 1391.
168. Annenkov V.V., Patwardhan S.V., Belton D., Danilovtseva E.N., Perry C.C. // *Chem. Commun.* 2006. P. 1521.
169. Nicole L., Boissière C., Grosso D., Quach A., Sanchez C. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 3598.
170. Colilla M., Manzano M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M., Boissiere C., Sanchez C. // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1821.
171. Zhong J.P., Greenspan D.C. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. Vol. 53. P. 694.
172. DeDiego M.A., Coleman N.J., Hench L.L. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004. Vol. 15. P. 803.
173. Santos E.M., Radin S., Ducheyne P. // *Biomaterials.* 1999. Vol. 20. P. 1695.
174. Salinas A.J., Martin A.I., Vallet-Regi M. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. Vol. 61. P. 524.
175. Hamadouche M., Meunier A., Greenspan D.C., Blanchat C., Zhong J.P., La Torre G.P., Sedel L. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. Vol. 52. P. 422.
176. Sepulveda P., Jones J.R., Hench L.L. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. Vol. 59. P. 340.
177. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing.* San Diego: Acad. Press, 1990.
178. Kim H.W., Kim H.E., Knowles J.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 1529.
179. Kim H.W., Song J.H., Kim H.E. // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2006. Vol. 79. P. 698.
180. Catledge S.A., Fries M.D., Vohra Y.K., Lacefield W.R., Lemons J.E., Woodard S., Venugopalan R. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2002. Vol. 2. P. 293.
181. Cheng F.T., Shi P., Man H.C. // *Scripta. Mater.* 2004. Vol. 51. P. 1041.
182. Liu J.-X., Yang D.-Z., Shi F., Cai Y.-J. // *Thin Solid Films.* 2003. Vol. 429. P. 225.
183. Boettcher H. // *J. Prakt. Chem.* 2000. Vol. 342. P. 427.
184. Musil J. // *Surface and Coating Techn.* 2000. Vol. 125. P. 322.
185. Mackenzie J.D., Bescher E.P. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2000. Vol. 19. P. 23.
186. Brasack I., Boettcher H., Hempel U. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2000. Vol. 19. P. 479.
187. Pereira M.M., Jones J.R., Orefice R.L., Hench L.L. // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2005. Vol. 16. P. 1045.
188. Boettcher H. // *Textilveredlung (Zuerich).* 2001. Vol. 36. P. 16.
189. Ohtsuki C., Miyazaki T., Tanihara M. // *Mater. Sci. Eng. C. Biomim. Supramol. Syst.* 2002. Vol. 22. P. 27.
190. Innocenzi P., Esposto M., Maddalena A. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2001. Vol. 20. P. 293.
191. Costantini A., Luciani G., Annunziata G., Silvestri B., Branda F. // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2006. Vol. 17. P. 319.

192. *Costa R.O.R., Pereira M.M., Lameiras F.S., Vasconcelos W.L. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2005. Vol. 16. P. 927.*
193. *Schiraldi C., D'Agostino A., Oliva A., Flamma F., De Rosa A., Apicella A., Aversa R., De Rosa M. // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 3645.*
194. *Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 1865.*
195. *Costantini A., Luciani G., Silvestri B., Tescione F., Branda F. // J. Biomed. Mater. Res. Pt. B. Appl. Biomater. 2008. Vol. 86B. P. 98.*
196. *Costantini A., Luciani G., Annunziata G., Silvestri B., Branda F. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2006. Vol. 17. P. 319.*
197. *Ohtsuki C., Miyazaki T., Tanihara M. // Mater. Sci. Eng. C: Biomim. Supramol. Syst. 2002. C22. P. 27.*
198. *Reetz M.T. // Adv. Mater. 1997. Vol. 9. P. 943.*
199. *Silvestri B., Luciani G., Costantini A., Tescione F., Branda F., Pezzella A. // J. Biomed. Mater. Res. Pt B. Appl. Biomater. 2009. Vol. 89B. P. 369.*
200. *Catauro M., Raucci M.G., de Gaetano F., Marotta A. // J. Mater. Sci. Med. 2003. Vol. 38. P. 3097.*
201. *Catauro M., Raucci M.G., de Gaetano F., Buri A., Marotta A., Ambrosio L. // J. Mater. Sci. Med. 2004. Vol. 15. P. 991.*
202. *Buranda T., Huang J., Ramarao G.V., Ista L.K., Larson R.S., Ward T.L., Sklar G.P., Lopez L.A. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 1654.*
203. *Rams T.E., Slots J. // Periodontol. 2000. 1996. Vol. 10. P. 139.*
204. *Bass J.D., Grosso D., Boissière C., Belamie E., Coradin T., Sanchez C. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 4349.*
205. *Charnay C., Begu S., Tourne-Peteilh C., Nicole L., Lerner D.A., Devoisselle J.M. // Eur. J. Pharmaceutics Biopharmaceutics. 2004. Vol. 57. P. 533.*
206. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // Ann. Rev. of Nanoresearch / Ed. by G. Cao, Q. Zhang, C.J. Brinker. Singapore: World Sci. Publ., 2010. Vol. 3. P. 149.*
207. *Ha S., Gardella Jr. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 4205.*
208. *Colombo P., Bettini R., Santi P., Peppas N.A. // J. Control. Rel. 1996. Vol. 39. P. 231.*
209. *Dujardin E., Mann S. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 775.*
210. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // Bio-inorganic hybrid materials: Strategies, syntheses, characterization and applications / Ed. by E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. Lvov. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. Ch. 1. P. 1.*
211. *Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M. // The Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, 2008.*
212. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3650.*
213. *Darder M., Aranda P., Ruiz A.I., Fernandes F.M., Ruiz-Hitzky E. // Mater. Sci. Technol. 2008. Vol. 24. P. 1100.*
214. *Tourné-Péteilh C., Lerner D.A., Charnay C., Nicole L., Bégu S., Devoisselle J.-M. // Chem. Phys. Chem. 2003. Vol. 4. P. 281.*
215. *Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 1309.*
216. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., Ariga K. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 323.*
217. *Functional hybrid materials / Ed. by P. Gomez-Romero, C. Sanchez. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004.*
218. *Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M. // Bottom-up nanofabrication: Supramolecules, self-assemblies, and organized films / Ed. by K. Ariga, H.S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., Stevenson Ranch, 2009. Vol. 3, Ch. 2. P. 39.*
219. *Alcantara A.C.S., Aranda P., Darder M., Ruiz-Hitzky E. // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 9495.*
220. *Shchukin D.G., Shutava T., Shchukina E., Sukhorukov G.B., Lvov Y.M. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 3446.*

221. Horcajada P., Rámila A., Pérez-Pariente J., Vallet-Regí M. // Microp. Mesopor. Mater. 2004. Vol. 68. P. 105.
222. Rámila A., Muñoz B., Pérez-Pariente J., Vallet-Regí M. // J. of Sol-Gel Sci. Technol. 2003. Vol. 26. P. 1199.
223. Doadrio A.L., Sousa E.M.B., Doadrio J.C., Pérez-Pariente J., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regí M. // J. Control. Rel. 2004. Vol. 97. P. 125.
224. Katagiri K., Caruso F. // Macromolecules. 2004. Vol. 37. P. 9947.
225. Muñoz B., Rámila A., Pérez-Pariente J., Díaz I., Vallet-Regí M. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 500.
226. Vallet-Regí M., Rámila A., Del Real R.P., Pérez-Pariente J. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 308.
227. Fisher K.A., Huddersman K.D., Taylor M.J. // Chem. A. Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 5873.
228. Lai C.-Y., Trewyn B.G., Jeftinija D.M., Jeftinija K., Xu S., Jeftinija S., Lin V.S.-Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 4451.
229. Hata H., Saeki S., Kimura T., Sugahara Y., Kuroda K. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1110.
230. Помогайло А.Д. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67, № 6. С. 726.
231. Sarikaya M., Tamerler C., Jen A.K.-Y., Schulten K., Baneyx F. // Nature Mater. 2003. V. 2. P. 577.
232. Calvert P., Rieke P. // Chem. Mater. Vol. 8. N. 8. P. 1715.
233. The biomineralisation of nano- and micro-structures / Ed. by E. Bauerlein. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
234. Mirkin C.A., Taton T.A. // Nature. 2000. Vol. 405. P. 626.
235. Ingalls A.E., Whitehead K., Bridoux M.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74. P. 104.
236. Hench L.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. P. 1705.
237. Hoepfner T.P., Case T.D. // Ceramic Intern. 2003. Vol. 29. P. 699.
238. Goller G., Demirkian H., Oktar F.N., Demirkesen E. // Ceramic Intern. 2003. Vol. 29. P. 721.
239. Belton D.J., Deschaume O., Patwardh S.V., Perry C.C. // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114. P. 9947.
240. Conrad C.F., Icopini G.A., Yasuhara H., Bandstra J.Z., Brantley S.L., Heaney P.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. Vol. 71. P. 531.
241. Gröger C., Lutz K., Brunner E. // Cell Biochem. Biophys. 2008. Vol. 50. P. 23.
242. Patwardhan S.V. // Chem., Commun. 2011. Vol. 47. P. 7567.
243. O'Reilly J.M., Coltrain B.K. // Polymeric materials encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. London: CRC Press, 1996. P. 4772.
244. Sumper M. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2004. Vol. 43. P. 2251.
245. Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Likhoshway Y.V., Patwardhan S.V., Perry C.C. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 553.
246. Пальшин В.А. Синтез и свойства органо-кремнистых наночастиц: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка, 2012.
247. Kröger N., Deutzmann R., Sumper M. // Science. 1999. Vol. 286. P. 1129.
248. Kröger N., Lorenz S., Brunner E., Sumper M. // Science. 2002. Vol. 298. P. 584.
249. Brunner E., Lutz L., Sumper M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 854.
250. Patwardhan S.V., Mukherjee N., Clarson S.J. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2001. Vol. 11. P. 193.
251. Belton D., Paine G., Patwardhan S.V., Perry C.C. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2231.
252. Patwardhan S.V., Clarson S.J., Perry C.C. // Chem. Commun. 2005. P. 1113.
253. Shchipunov Yu.A., Burtseva Yu.V., Karpenko T.Yu., Shevchenko N.M., Zvyagintseva T.N. // J. Mol. Catal. B. Enzym. 2006. Vol. 40. P. 16.

254. Biomimetics / Ed. by M. Starikaya, I.A. Aksay. Woodburg; N.Y.: AIP Press, 1995.
255. Marakushev S.A., Levchenko L.A., Sadkov A.P., Unlikov A.I. // Biophysics. 1998. Vol. 43. P. 77.
256. Gordon R. // Fed. Proc. 1981. Vol. 40. P. 827.
257. Parkinson J., Gordon R. // Trends Biotechn. 1999. Vol. 17. P. 190.
258. Gordon R., Losic D., Tiffany M.A., Nagy S.S., Sterrenburg F.A.S. // Trends Biotechn. 2009. Vol. 27, N 2. P. 116.
259. Gordon R., Drum R.W. // Inter. Rev. Cyt. 1994. Vol. 150. P. 243.
260. Hazelaar S., van der Strate H.J., Gieskes W.W.C., Vrieling E.G. // J. Phycol. 2005. Vol. 41. P. 354.
261. Lenoci L., Camp P.J. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 217.
262. Wenzl S., Hett R., Richthammer P., Sumper M. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2008. Vol. 47. P. 1729.
263. Sumper M., Lorenz S., Brunner E. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2003. Vol. 42. P. 5192.
264. Tsuru K., Ohtsuki C., Osaka A. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1997. Vol. 8. P. 157.
265. Pohl H.A. // Coherent excitation in biological systems / Ed. by H. Frolich, F. Kremer. Heidelberg: Springer, 1983.
266. Mann S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. Vol. 1. P. 3953.
267. Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2300.
268. Saha K., Bajaj A., Duncan B., Rotello V. M. // Small. 2011. Vol. 7, N 14. P. 1903.
269. Keskin O., Gursoy A., Ma B., Nussinov R. // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 1225.
270. Spyraakis F., BidonChanal A., Barril X., Luque F.J. // Curr. Top. Med. Chem. 2011. Vol. 11. P. 192.
271. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Galli G., Chiellini E. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2002. Vol. 40. P. 1118.
272. Jaber M., Bouchoucha M., Delmotte L., Methivier C., Lambert J.-F. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 19216.
273. Rhim J.W., Hong S.I., Park H.M., Ng P.K.W. // J. Agr. Food. Chem. 2006. Vol. 54. P. 5814.
274. Hema R., Amirul A.A., Ng P.N. // Polym. Bull. 2013. Vol. 70. P. 755.
275. Mal N.K., Fujiwara M., Tanaka Y. // Nature. 2003. Vol. 421. P. 350.
276. Jungmann N., Schmidt M., Maskos M., Weis J., Ebenhoch J. // Macromolecules. 2002. Vol. 35. P. 6851.
277. Lu Y., McLellan J., Xia Y. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 3464.
278. Jungmann N., Schmidt M., Ebenhoch J., Weis J., Maskos M. // Angew. Chemie. Inter. Ed. 2003. Vol. 42. P. 1713.
279. Emmerich O., Hugenberg N., Schmidt M., Sheiko S.S., Baumann F., Deubzer B., Weis J., Ebenhoch J. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1299.
280. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M., Ogawa M. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 801.
281. Peng S., Gao Q., Wang Q., Shi J. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 2675.
282. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. // Trends Food Sci. Technol. 2007. Vol. 18. P. 84.
283. An J.H., Dultz S. // Appl. Clay Sci. 2007. Vol. 36. P. 256.
284. Darder M., Lopez-Blanco M., Aranda P., Aznar A.J., Bravo J., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 1602.
285. Zhu H.L., Shen J.Y., Feng X.X., Zhang H.P., Guo Y.H., Chen J.Y. // Mater. Sci. Eng. C. 2010. Vol. 30. P. 132.
286. Bae H.J., Park H.J., Hong S.I., Byun Y.J., Darby D.O., Kimmel R.M., Whiteside W.S. // LWT-Food Sci. Technol. 2009. Vol. 42. P. 1179.
287. Mousty C., Cosnier S., Sanchez-Paniagua Lopez M., Lopez-B., Lopez-Ruiz E. // Electroanalysis. 2007. Vol. 19. P. 253.

288. *Caballero V., Bautista F.M., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A., Hidalgo J.M., Luque R., Macario A., Giordano G. // Proc. Biochem. 2009. Vol. 44. P. 334.*
289. *Donat R., Aytas S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 265. P. 107.*
290. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., del Burgo M.A.M., del Real G. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 4167.*
291. *Patil A.J., Li M., Dujardin E., Mann S. // Nano Let. 2007. Vol. 7. P. 2660.*
292. *Collins A.M., Kaus N.H.M., Speranza F., Briscoe W.H., Rhinow D., Hampp N., Mann S. // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 9037.*
293. *Ray S.S. // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. P. 1710.*
294. *Slepicka P., Michaljanicova I., Svorcik V. // eXPRESS Polym. Let. 2013. Vol. 7. P. 950.*
295. *Bugnicourt E., Cinelli P., Lazzeri A., Alvarez V. // eXPRESS Polym. Let. 2014. Vol. 8. P. 791.*
296. *Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3650.*
297. *Singh S., Sinha Ray S. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. Vol. 7. P. 2596.*
298. *Inkinen S., Hakkarainen M., Albertsson A.-C., Sodergard A. // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12. P. 523.*
299. *Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 1309.*
300. *Ahmed J., Varshney S.K. // Inter. J. Food Prop. 2009. Vol. 14. P. 37.*
301. *Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35. P. 338.*
302. *Joshi S. // J. Ind. Ecol. 2008. Vol. 12. P. 474.*
303. *Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Fujimoto A., Ogami A., Ueda K. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6633.*
304. *Sinha Ray S., Bousmina M. // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 962.*
305. *Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1841.*
306. *Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology / Ed. by L. Avérous, E. Pollet. London: Springer, 2012.*
307. *Hule R.A., Pochan D.J. // MRS Bull. 2007. Vol. 32. P. 354.*
308. *Pogodina N.V., Cerclé C., Avérous L., Thomann R., Bouquey M., Muller R. // Rheol. Acta. 2008. Vol. 47. P. 543.*
309. *Fan Y.J., Nishida H., Hoshihara S., Shirai Y., Tokiwa Y., Endo T. // Polym. Degrad. Stab. 2003. Vol. 79(3). P. 547.*
310. *Chen G., Yoon J. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2005. Vol. 43. P. 478.*
311. *Zhou Q., Xanthos M. // Polym. Degrad. Stab. 2009. Vol. 94(3). P. 327.*
312. *Okamoto K., Toshima K., Matsumura S. // Macromol. Biosci. 2005. Vol. 5. P. 813.*
313. *Paul M.A., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 443.*
314. *Marras S., Zuburtikudis I., Panayiotou C. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2191.*
315. *Fukushima K., Murariu M., Camino G., Dubois P. // Polym. Degrad. Stab. 2010. Vol. 95(6). P. 1063.*
316. *Bourbigot S., Fontaine G. // Polym. Chem. 2010. Vol. 1. P. 1413.*
317. *Lee S.Y. // Biotechnol. Bioeng. 1996. Vol. 49. P. 1.*
318. *Sudesh K., Iwata T. // Clean. 2008. Vol. 36. P. 433.*
319. *Sudesh K., Abe H., Doi Y. // Prog. Polym. Sci. 2000. Vol. 25. P. 1503.*
320. *Wang X., Du Y., Yang J., Wang X., Shi X., Hu Y. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 6738.*
321. *Kim W., Zhang Q., Saito F. // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 5401.*
322. *Yeong K.C.B., Wang J., Ng S.C. // Biomaterials. 2001. Vol. 22. P. 2705.*
323. *Liou S.C., Chen S.Y., Lee H.Y., Bow J.S. // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 189.*
324. *Yamaguchi I., Tokuchi K., Fukuzaki H., Koyama Y., Takakuda K., Monma H., Tanaka J. // J. Biomed. Mater. Res. 2001. Vol. 50. P. 20.*
325. *Liou S.C., Chen S.Y., Liu D.M. // Biomaterials. 2003. Vol. 24. P. 3981.*
326. *Kim H.-W., Knowles J.C., Kim H.-E. // J. Biomed. Mater. Res. Pt. B. Appl. Biomater. 2005. Vol. 74B. P. 686.*

327. Zheng X., Zhou S., Xiao Y., Yu X., Feng B. // J. Biomed. Mater. Res. Pt. B.: Appl. Biomater. 2009. Vol. 91B. P. 181.
328. Nayar S., Sinha A. // Colloids Surf. B. 2004. Vol. 35. P. 29.
329. Bigi A., Bracci B., Panzavolta S. // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 2893.
330. Lee S.-M., Pippel E., Gösele U., Dresbach C., Qin Y., Chandran C.V., Bräuniger T., Hause M.K.G. // Science. 2009. Vol. 324. P. 488.
331. Bigall N.C., Reitzig M., Naumann W., Simon P., van Pée K.-H., Eychemüller A. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2008. Vol. 47. P. 7876.
332. Liou S.-C., Chen S.-Y., Liu D.-M. // J. Biomed. Mater. Res. Pt. B.: Appl Biomater. 2005. Vol. 73B. P. 117.
333. Jollands M., Gupta K. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 118. P. 1489.
334. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Медведева С.А., Грищенко Л.А., Малькина А.Г., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Дубровина В.И., Мартынович Е.Ф., Турский В.В., Семенов А.Л. // Докл. Акад. наук. 2003. Т. 293. С. 634.
335. Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V., Umanets V.A., Shurygin M.G., Ganenko T.V., Kostyro Y.A., Grigoriev E.G., Trofimov B.A. // Nanomed. Nanotech. Biol. Med. 2011. Vol. 7. С. 827.
336. Шурыгина И.А., Сухов Б.Г., Фадеева Т.В., Уманец В.А., Шурыгин М.Г., Верецагина С.А., Ганенко Т.В., Костыро Я.А., Трофимов Б.А. // Изв. вузов. Сер. физика. 2011. С. 285.
337. Crini G. // Prog. Polym. Sci. 2005. Vol. 30. P. 38.
338. Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications / Ed. by S.K. Mallapragada, B. Narasimhan. Los Angeles: Amer. Sci., 2005.
339. Introzzi L., Blomfeldt T.O.J., Trabattoni S., Tavazzi S., Santo N., Schiraldi A., Piergiovanni L., Farris S. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 11206.
340. Siró I., Plackett D. // Cellulose. 2010. Vol. 17. P. 459.
341. Nakagaito A.N., Iwamoto S., Yano H. // Appl. Phys. A – Mater. Sci. & Proc. 2005. Vol. 80. P.93.
342. Сайт в Интернете: www.mercedesbenz.pt/content/portugal/mpc/mpc_portugal_website/ptng/home_mpc/passengercars/home/passenger_cars_world/environment_portugal/environments/value_chain/natural_fibre.html Accessed in March 2010
343. Zimmer A., Andrade M.J., Sánchez F.A.L., Takimi A.S. // Nanostructured materials for engineering applications / Ed. by C.P. Bergmann, M.J. Andrade. Heidelberg: Springer, 2011. P. 157.
344. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. // Angew. Chem., Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 3358.
345. Nakagaito A.N, Yano H. // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 80. P. 155.
346. Floody M.C., Theng B.K.G., Reyes P., Mora M.L. // Clay Minerals. 2009. Vol. 44. P. 161.
347. Sánchez-García M.D., López-Rubio A., Lagaron J.M. // Trends Food Sci. Techn. 2010. Vol. 21. P. 528.
348. Rodriguez F., Sepulveda H.M., Bruna J., Guarda A., Galotto M.J. // Packag. Technol. Sci. 2012. Vol. 26, № 3. P. 149
349. Meier M.M., Kanis L.A., Lima J.C.D., Pires A.T.N., Soldi V. // Polym. Adv. Technol. 2004. Vol. 15. P. 593.
350. Zhang T., Wang W., Zhang D., Zhang X., Ma Y., Zhou Y., Qi L. // Adv. Funct. Mater. 2010. Vol. 20. P. 1152.
351. Chung Y.-L., Lai H.-M. // Carbohydr. Polym. 2010. Vol. 80(2). P. 525.
352. Vazquez A., Alvarez V.A. // Nanocomposites: Preparation, properties and performances / Ed. by L. Mancini, C. Espósito. N.Y.: Nova Publ., 2009. P. 133.
353. Avella M., de Vlieger J.J., Errico M.E., Fischer S., Vacca P., Volpe M.G. // Food. Chem. 2005. Vol. 93. P. 467.
354. Cyras V.P., Manfredi L.B., Ton-That M.-T., Vázquez A. // Carbohydr. Polym. 2008. Vol. 73. P. 55.

355. *Majdzadeh-Ardakani K., Navarchian A.H., Sadeghi F.* // Carbohydr. Polym. 2010. Vol. 79(3). P. 547.
356. *Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Xie X.-L., Naito K., Kagawa Y.* // Polymer. 2007. Vol. 48(24). P. 7193.
357. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites / Ed. by A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. Boca Raton: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2006. P. 896.
358. *Sugih A.K.* Synthesis and properties of starch based biomaterials. Netherlands, University of Groningen, Gronigen, 2008. P. 155.
359. *Chiou B.-S., Yee E., Glenn G.M., Orts W.J.* // Carbohydr. Polym. 2005. Vol. 59. P. 467.
360. *Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Avérous L.* // Carbohydr. Polym. 2010. Vol. 80. P. 145.
361. *Chen B., Evans J.R.G.* // Carbohydr. Polym. 2005. Vol. 61. P. 455.
362. *Cyras V. P., Manfredi L. B., Ton-That M.-T., Vazquez A.* // Carbohydr. Polym. 2008, Vol. 73, № 1. P. 55.
363. *Ludueno L.N., Kenny J.M., Vazquez A., Alvarez V.A.* // Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Proc. 2011. Vol. 529. P. 215.
364. *Кочкина Н.Е., Падохин В.А.* // Журн. прикл. хим. 2011. Т. 81. С. 1390.
365. *Chen L., Wang T., Tong J.* // Trends Anal. Chem. 2011. Vol. 30. P. 1095.
366. *Sun H., Cao L., Lu L.* // Nano Res. 2011. Vol. 4. P. 550.
367. *Travlou N.A., Kyzas G.Z., Lazaridis N.K., Deliyanni E.A.* // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 1657.
368. *Соломатина Е.В., Кузьмичева Т.А., Смирнова Л.А.* // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. С. 53.
369. *Gutierrez M.C., Ferrer M.L., Tartaj P., Monte F.* // Hybrid nanocomposites for nanotechnology / Ed. by L. Merhari. Springer Sci.; Business Media, 2009. P. 707.
370. *Niemeyer C.M.* // Angew. Chem., Inter. Ed. 2001. Vol. 40. P. 128.
371. *Sanchez C., Gomez-Romero P.* Functional hybrid materials. Weinheim: Wiley, 2003.
372. *Whitesides G.M.* // Nature Biotech. 2004. Vol. 21. P. 1161.
373. *Cherny I., Gazit E.* // Angew. Chem., Inter. Ed. 2008. Vol. 47. P. 4062.
374. *Katagiri K., Hamasaki R., Ariga K., Kikuchi J.-I.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 7892.
375. *Matsui K., Sando S., Sera T., Aoyama Y., Sasaki Y., Komatsu T., Terashima T., Kikuchi J.-I.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 3114.
376. *Shchukin D.G., Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B.* // Mater. Let. 2003. Vol. 57. P. 1743.
377. *Gaponik N., Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B., Weller H., Rogach A.L.* // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 879.
378. *Ruiz-Hernandez E., Lopez-Noriega A., Arcos D., Izquierdo-Barba I., Terasaki O., Vallet-Regi M.* // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 3455.
379. *Liu J.W., Stace-Naughton A., Jiang X.M., Brinker C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 1354.
380. *Kostarelos K.* // Adv. Colloid Interf. Sci. 2003. Vol. 106. P.147.
381. *Lavan D.A., McGuire T., Langer R.* // Nature Biotechn. Vol. 21. P.1184.
382. *Creixell M., Peppas N.A.* // Nano Today. 2012. Vol. 7. P. 367.
383. *Shapiro M.G., Atanasijevic T., Faas H., Westmeyer G.G., Jasanoff A.* // Magn. Resonance Imag. 2006. Vol. 24. P. 449.
384. *Svenson S., Tomalia D.A.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. Vol. 57. P. 2106
385. *Tartaj P., Morales M.P., Gonzalez-Carreño T., Veintemillas-Verdaguer S., Serna C.J.* // Handbook of magnetic materials / Ed. by K.H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier, 2006. Vol. 16. P. 403.
386. *Bomati-Miguel O., Morales M.P., Tartaj P., Ruiz-Cabello J., Bonville P., Santos M., Zhao X.Q., Veintemillas-Verdaguer S.* // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 5695.
387. *Li Z., Wei L., Gao M., Lei H.* // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 1001.

388. *Li W., Huang Z., MacKay J.A., Grube S., Szoka F.C. jr. // J. Gene Medic. 2004. Vol. 7. P. 67.*
389. *Jun Y., Hou Y., Choi J.S., Lee J.H., Song H.T., Kim S., Yoon S., Kim K.S., Shin J.S., Su J.S., Cheon J. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 5732.*
390. *Mahato R.I. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. Vol. 57. P. 699.*
391. *Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2161.*
392. *Xu X., Majetich S., Asher S. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 13864.*
393. *Lu S., Forcada J. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2006. Vol. 44. P. 4187.*
394. *Caruso F., Spasova M., Sucha A., Giersig M., Caruso R.A. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 109.*
395. *Horak D. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2001. Vol. 39. P. 3707.*
396. *Xu X., Friedman G., Humfeld K., Majetich S., Asher S. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1249.*
397. *Yang C., Guan Y., Xing J., Liu H. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 9006.*
398. *Yang C., Guan Y., Xing J., Liu H. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 203.*
399. *Lin H., Watanabe Y., Kimura M., Hanabusa K., Shirai H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 87. P. 1239.*
400. *Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2007. Vol. 46. P. 1222.*
401. *Jolivet J.P., Chaneac C., Tronc E. // Chem. Commun. 2004. P. 481.*
402. *Frey N.A., Peng S., Cheng K., Sun S.H. // Chem., Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 2532.*
403. *Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R.N. // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 2064.*
404. *Gilchrist R.K., Meda I.R., Shorey W.D., Hanselman R.C., Parrott J.C., Taylor C.B. // Ann. Surgery. 1957. Vol. 146. P. 596.*
405. *Надточенко В.А., Радциг М.А., Хмель И.А. // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5. С. 37.*
406. *Zharov V.P., Mercer K.E., Galitovskaya E.N., Smeltzer M.S. // Biophys. J. 2006. Vol. 90. P. 619.*
407. *Biyikli S., Modest M.F., Tarr R. // J. Biomed. Mater. Res. 1986. Vol. 20. P. 1335.*
408. *Reed K.L., Brown T.D., Conzemius M.G. // J. Biomechan. 2003. Vol. 36. P. 1317.*
409. *Hilger I., Hergt R., Kaiser W.A. // IEE Proc. Nanobiotech. 2005. Vol. 152. P. 33.*
410. *Wada S., Tazawa K., Furuta I., Nagae H. // Oral Diseases. 2003. Vol. 9. P. 218.*
411. *Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. // Cancer Gene Therapy. 2001. Vol. 8. P. 649.*
412. *Gu H., Xu K., Yang Z., Chang C.K., Xu B. // Chem. Commun. 2005. P. Vol. 34. P. 4270.*
413. *Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J. // Nature. 1996. Vol. 382. P. 607.*
414. *Alivisatos A.P., Johnsson K.P., Peng X., Wilson T.E., Loweth C.J., Bruchez Jr. M.P., Schultz P.G. // Nature. 1996. Vol. 382. P. 609.*
415. *Shenton W., Davis S.A., Mann S. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 449.*
416. *Connolly S., Fitzmaurice D. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1202.*
417. *Balabushevi N.G., Pechenkin M.A., Shibanova E.D., Volodkin D.V., Michalchik E.V. // Macromol. Biosci. 2013. Vol. 13. P. 1379.*
418. *Саломатина Е.В., Кузьмичева Т.А., Смирнова Л.А. // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. С. 53.*
419. *Amiram M., Lugin-Guhi K.M., Li X., Feinglos M.N., Chilkoti A. // PNAS. 2013. Vol. 110. P. 2792.*
420. *Srivastava S., Verma A., Frankamp B.L., Rotello V.M. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 617.*
421. *Пронкин П.Г., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Розенфельд М.А., Татиколов А.С. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 9.*

422. Пронкин П.Г., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Розенфельд М.А., Татиколов А.С. // *Химия высоких энергий*. 2013. Т. 47. С. 400.
423. Першина А.Г., Сазанов А.Э., Филимонов В.Д. // *Успехи химии*, 2014. Т. 83. С. 299.
424. Першина А.Г., Серебров В.Ю., Сазонов А.Э. // *Рос. нанотехнологии*. 2011. Т. 6. С. 83
425. Магаева А.А., Найден Е.П., Терехова О.Г., Итин В.И., Верченко К.А., Стадниченко А.И., Бородин А.И. // *Рос. нанотехнологии*. 2013. Т. 8. С. 66.
426. Wang W.H., Zhang M., Lu W. // *Tissue Eng. Pt. Methods*. 2010. Vol. 16. P. 269.
427. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Dardera M., Rytwo G. // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 9306.
428. Ai L., Zhang C., Chen Z. // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 192. P. 1515.
429. Alivisatos P. // *Nat. Biotechnol.* 2004. Vol. 22. P. 47.
430. Boal A.K., Rotello V.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 4914.
431. Cooper G.J.T., Kitson P.J., Winter R., Zagnoni M., Long D.-L., Cronin L. // *Angew. Chem., Inter. Ed.* 2011. V. 50. P. 10373.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ имеющейся по сегодняшний день литературы показывает, что создание металлополимерных гибридных нанокомпозитов – интенсивно развиваемая область как химии, так и материаловедения, обладающая своими объектами и методами исследования. Объем информации в этой области непрерывно увеличивается, связывая воедино ранее казавшиеся разрозненными факты и завершая логическое построение новых путей конструирования нанокомпозитных материалов с высоким рыночным потенциалом. Вне сомнения, металлополимеры – новая “платформа” в науке о нанокомпозитах.

Из приведенного в настоящей монографии огромного фактического материала читатель смог убедиться, что при этом остается высокой доля химии как искусства на всех этапах создания и препарирования материала: процессы, легко осуществимые на бумаге, заключают множество “подводных камней”, которые должны быть учтены и преодолены на пути создания наноструктурированного материала.

Как мы представляем себе развитие в будущем этого направления и его отдельных сторон? Особое внимание будет уделяться метрологическому сопровождению новых наноматериалов – разработке тонких способов контроля, анализа, повышения чувствительности, прецизионности методов, повышению их экспрессности, надежности новых приборов, составивших современную электронную компонентную базу.

Преимущественное развитие получают наноматериалы интеллектуального типа новых поколений, чувствительные к внешним воздействиям (электрическим, магнитным и акустическим полям, температуре, фотовоздействию, давлению, лазерному и радиационному излучениям), способные к дистанционному управлению их физико-химическими свойствами. Будут развиты новые магнитные эластомеры и другие типы магнитных наноструктурированных материалов, включая и биоккомпозиты, нашедшие применение в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов, удерживающих или скрепляющих элементов и способных повторять неровности и кривизну контактирующих с ними ферромагнитных поверхностей.

Будут разработаны композиты с магнитно-индуцированным эффектом пластичности (памяти формы), а также новые поколения метаматериалов и наноматериалов для стелс- и гидроакустических технологий, стратегически значимых в создании средств радиоэлектронной безопасности и в первую очередь для снижения заметности в широком диапазоне частот

электромагнитного излучения, несмотря на то, что уже разрабатывается и выпускается широкая номенклатура радиопоглощающих материалов. Скорее всего, существенно улучшатся такие характеристики, как максимальное значение модуля коэффициента отражения в пределах рабочего диапазона длин волн, толщина и масса поглотителя единичной площади, параметры акустических волн в пьезоэлектрических структурах. Для расширения рабочего диапазона таких устройств будут использованы многослойные структуры, конструкции, включающие дифракционные решетки, частотно селективные поверхности, диполи с активной нагрузкой, а также сотовые и ячеистые структуры. Появятся принципиально новые классы нанокомпозитных материалов, которые позволят добиться заметных успехов при разработке тонких легких широкополосных устройств – улучшения акустических и электрофизических свойств и влияния на них внешних электрических полей. Будут реализованы базовые идеи сборки наночастиц в планарные ансамбли, в том числе и из химически инертных наноматериалов, включая конденсацию смешанных монослоев Ленгмюра и ПАВ, субстрат-индуцированную сборку разнородных наночастиц в гелях (“мягкая” самосборка). В этом направлении техника “один шаг” обладает высокой адаптивностью к составу и размеру наночастиц и способна задавать плотность упаковки ансамбля наночастиц на больших поверхностях. Окажутся прогрессивными тонкопленочные материалы, получаемые в режиме рулонной технологии.

Следует ожидать прорывных успехов в направлении интегрированных металлополимерных биокомпозитов, материалов, получаемых золь-гель и интеркаляционной технологиями, восстановительной техникой и термолизом, что уже отмечалось в заключениях соответствующих глав настоящей монографии. Одним из наиболее важных свойств наночастиц металлов и их композитов является способность сильно увеличивать локальные оптические электромагнитные ближние поля и концентрировать электромагнитное излучение в субвалентных зонах. Преодоление фундаментального дифракционного предела в оптике открывает широкие возможности в области нанофотоники для создания ультрамалых лазеров и оптико-электронных устройств и в биофотонике сенсорных молекул, являющихся “горячей областью” науки о наноматериалах. Декорирование полимеров наночастицами металлов теоретически предсказывается как один из важнейших методов создания функциональных наноматериалов с уникальными свойствами: однако пока реальные свойства далеки от предсказываемых, одной из причин чего является распределение наночастиц в матрице не на уровне отдельных частиц, а на уровне их агрегаций.

И все же до сих пор, как правило, не представляется возможным установить корреляционные связи между составом, особенностями структуры и свойствами металлополимерных нанокомпозитов, что во многом сдерживает научно обоснованный подход к конструированию таких материалов и прогнозированию их перспективных свойств как с равномерным распределением наночастиц металлов по объему, так и с градиентным, частным случаем которых являются наноструктуры типа ядро–оболочка. Накопление и анализ экспериментальных сведений приведет к построению диаграмм

условия синтеза – морфология – размеры – свойства. Особого успеха следует ожидать в создании новейших наноматериалов для автоматизированных мультисенсорных систем типа “электронный язык” для безреагентного экспресс-определения ключевых компонентов в водных технологических средах различного назначения (пищевые, фармацевтические и медицинские, бытовые и промышленные стоки). Перспективными для этого являются гибридные мембранные наноматериалы типа органические-неорганические ансамбли.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агар-агар 9, 102, 414

Агент

- антимикробный 422, 450,
- биоредуцирующий 412, 420, 423, 425, 426
- восстановительный 32, 35, 37, 39, 67, 73, 106, 130
- иммуностимулирующий 431
- передачи цепи 59
- стабилизирующий 24, 27–29, 33, 34, 39, 44, 46–49, 66, 67, 73, 80, 81, 125, 133, 156, 175, 306, 330
- сульфидирующий 127
- сшивающий 58, 186, 204

Агломерация 8, 18, 26, 29, 50, 54, 62, 108, 131, 200, 268, 272, 374

Агрегаты 33, 113, 119, 121, 167, 221, 341, 457

- кластерные 283
- фрактальные 203, 204
- число 53, 203, 390

Алкоголиз 163, 445

Алкоксиды

- ванадий 152
- ванадил 253
- гафний 193
- кремний 152, 162, 169, 174, 185, 186, 196, 430, 431
- металлы 9, 15, 150, 152, 158, 161, 174, 185, 427
- тантал 152, 157, 161
- титан 152, 154, 155, 156, 160, 161, 162, 163, 174, 186, 208, 232
- цирконий 152, 154, 160, 161, 163
- молибден 355

Алкоксолация 152, 154, 157

Алюмосиликаты 222, 223, 225, 231, 241, 242, 251, 447

Аминобораны 32, 33, 84

Бактерия

- магнитотактические 418

Actinomycetes 425

Bacillus sphaericus 422

Bacillus subtilis 421, 425, 439

C. necator 424

Clostridium pasterianum 421

Cupriavidus metalliduran 424

Desulfovibrio desulfuricans,

D. Desulfuricans 421, 423, 424, 425

gram-negative 433, 446

gram-positive 433, 446

Pybaculum islandicum 421

Rhopseudomonas capsulate 420, 425

Snewanella algae 425

Snewanella oneidensis, *S. oneidensis* 420, 421, 425

Биовосстановление 15, 416, 421

Биомиметика 153, 411, 437, 438, 447

Биоминерализация 8, 15, 150, 411, 418, 434, 437, 438, 439, 459

Бионанокмозиты 15, 141, 410, 411, 412, 417, 422, 454, 459, 460, 461

Биосенсоры 10, 15, 127, 141, 151, 322, 369, 426, 430, 440, 441, 450, 459, 460

Биосинтез 412, 416, 417, 420, 425, 437, 454

Биосорбция 13, 15, 410, 421, 437, 459

Блок-сополимеры 9, 48, 51, 52, 53, 55, 78, 169, 170, 185, 208, 263, 383, 439

- параметры мицелл 56
- радиус инерции 55

Борогидриды 29, 35, 84

натрий борогидрид, NaBH_4 29, 30, 33, 36, 37, 38, 39, 47, 48, 59, 61, 75, 80, 118, 121

Броуновское движение 51, 457

Бурдона нуль-манометр 317, 318

Везикулы 15, 52, 418, 428, 434, 437, 438, 439, 454

Взаимодействия

- диполь-дипольные 51, 120

- “гость”–“хозяин” 289
 межмолекулярные 62, 448
 межфазные 16, 151, 165, 185, 271, 306, 358, 434, 451
 нековалентные 51, 174, 284, 383, 392
 неспецифические 421
 параметр Флори–Хаггинса 236
 Ферми–Дирак 285
 энергия 236
 Взаимопроникающие сетки, ВПС 167, 183, 186, 187, 280, 447
 Водоросли
 Bacillariophyta 419
 Chlorella vulgaris 430
 Ulva sp. 441
 Гетероагглюляция 366
 Гетерокоагуляция 232
 Гетероструктуры 12, 77, 142, 375, 376
 Гетероэлементы 10, 188, 190, 191, 208
 Гидразин гидрат, гидразин 20, 21, 29, 30, 35, 36, 39, 49, 73, 80, 81, 289, 377, 432
 Гидрогели 9, 58–61, 126, 272
 Гидроксиапатит, НА 15, 361, 362, 411, 432, 447, 448
 Гидролиз 9, 20, 30, 64, 71, 129, 150–462, 164, 167, 171, 174, 183, 186, 188, 189, 194, 198, 201, 204, 232, 235, 243, 282, 283, 327, 355, 413, 416, 428, 429, 450, 453
 Гипертермия 16, 454, 455, 457, 459, 460
 Гистограммы 38
 Глины
 бентонит, bentonite 221, 226, 228, 270, 272, 441
 волластонит, wollastonite 441
 каолин, kaolin 221, 222, 248, 441, 446, 450, 452
 клоизит, cloisite, 224, 270, 281, 441, 452
 30В 224, 270, 450
 С10А 224
 С15А 224, 266, 277
 Na 452
 лапонит, laponite 221, 225, 441
 монтмориллонит, ММТ 10, 16, 219, 220, 221, 223, 226, 229, 230, 232, 240, 242, 247, 249, 250, 257, 259, 263, 264, 266, 268, 273–275, 281, 283, 411, 440, 441, 446, 450, 452, 453
 органомодифицированный, ОММТ 224, 237, 238, 241, 247–250, 256, 263–266, 268–272, 276–281, 445
 сапонит, saponite 221–223, 225, 232, 441
 сепиолит, sepiolite 221, 441, 446, 452
 Горение 12, 311, 316
 Графены 102, 234, 285, 286, 320, 325, 460
 Декстраны 13, 141, 431, 434, 448, 453, 456, 457
 Дендримеры 45, 51, 71–73, 125, 127, 168, 177, 456
 дендрон 49, 288
 число генерации, G 45, 46, 288
 Диаметр
 гидродинамический 54, 60
 пор 126, 370, 434
 Диатомси 419, 420, 432, 437, 438, 439
 Дилатансия 209
 ДНК, DNA 16, 422, 440, 442, 443, 454, 457, 459
 Емкость, обменная катионная 227
 Закон
 Аррениуса 316
 Больцмана 310
 Михаэлиса–Ментена кинетика 429, 430
 ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием, FTIR 45, 72, 133, 155, 285, 310, 414
 Имидизация 180, 182, 183, 265
 Индий-олово оксид, ИТО 115
 Инкапсулирование 126, 428, 434, 455
 Интеркаляция 10, 11, 16, 174, 219–292, 435, 440–443, 446, 451, 453, 454
 сонохимическая 135
 Карбиды металлов 13, 29, 329, 353, 355, 358, 361, 371, 385
 гафния 13, 341, 371, 386–388
 кремния 192, 355
 тантала 13, 371
 титана 13, 371
 Карбонилы металлов 30, 306, 310, 353, 354, 361, 370, 371, 376, 377, 382–385
 Квантовые точки 18, 127, 372
 Кверцетин 414, 415
 Керамика
 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 195, 196
 высокотемпературная сверхпроводящая, ВТСП 196, 379, 380, 382, 439
 гетерометаллическая 151, 196, 206, 379

- гетероэлементная 10, 188, 190, 191, 208
- керасомы 454
- стабилизированная иттрием циркониевая, YSZ 194
- YBCO 382
- Кислоты**
 - L-аскорбиновая 31, 32, 39, 48
 - L-аспарагиновая 415
 - адамантановая 33
 - акриловая 58, 64, 183, 186, 257, 268, 272, 343, 365, 380
 - дегидроаскорбиновая 32
 - итакановая 30, 31, 242, 243, 319
 - Кеггинские 37, 108, 109, 196, 206
 - кремниевая 152, 153, 177, 431, 437, 438
 - лимонная 30, 31, 40, 128, 194, 196
 - метакриловая, МАК 58, 160, 162, 171
 - молочная 444
 - олеиновая 33, 103, 157, 327, 338, 341, 376, 378
 - полиакриловая, ПАК 44, 49, 55, 64, 108, 165, 183, 186, 342, 381,
 - полиаминовая ПАМК 178, 180, 182
 - полилактоновая, ПЛК 445
 - полиметакриловая 44, 57
 - себацановая 69
 - уксусная 100, 128
- Кластеры** 28, 72, 83, 84, 123, 124, 138, 156, 164, 179, 288, 320, 327, 338, 351, 354, 366, 377, 378, 385, 389–391, 424
 - Ag^{2+} 21, 23, 123
 - Ag_3 21, 28
 - Ag_7 27
 - Ag_x^{2+} 21–23, 123
 - $\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}$ 123
 - $\text{Au}_{25}(\text{глютатион})_{18}$ 23, 26, 27
 - SiO_2 152, 197
 - металломономеров 197, 198
 - металлорганические 370, 373
 - оксометаллаты 161, 162, 196, 198, 254
 - сульфидов кобальта 340, 341
- ККМ, см. Критическая концентрация мицеллообразования**
- Клубок статистический** 54
- Коагуляция** 26, 98, 277, 323, 416, 434
- Комплексы**
 - алкоксициркония 155, 183
 - дипиридила 165, 185, 339, 340, 347, 366
 - катехолата 153
 - металлов 12, 44–46, 51, 58, 65, 69, 72, 74, 120, 121, 125, 129, 133, 158, 173, 247, 307, 309, 319, 339–341, 347, 365–369, 380, 392
 - фенантролина 194, 339, 342, 366
- Константа** 99, 227
 - диссоциации 30
 - диэлектрическая 258
 - скорости реакции 37, 114, 126, 155, 308, 317, 343, 382
 - устойчивости 35
- Коэффициент**
 - газопроницаемости 449
 - диффузии 155, 273, 277, 389
 - конденсации 138, 139
 - поглощения 141
 - теплоотдачи 315
 - термического расширения 164, 219
- Критическая концентрация мицеллообразования, ККМ** 54
- Ксерогели** 152, 157, 174, 193, 194, 200, 231, 252, 253, 258, 259, 426
- Лазерная абляция** 98, 141, 319
- Ламеллы** 11, 52, 446
 - алюмосиликатные 242
 - везикулы мультиламеллярные 434
 - интерламеллярная сополимеризация 11, 242, 243
 - межламеллярное пространство 222, 224
 - структура 235, 259, 260, 434, 442, 443
- L-лизин** 415
- Литография** 10, 151
 - dip-pen 150
- Магнетизм** 192, 338
- Магнетит** 191, 339, 340, 376, 418, 424, 431, 454, 457
- Магниторезонансная томография, MRI** 454, 456
- Магнитосомы** 418
- Майя, голубая краска**, 6
- Макрокинетика** 12, 307, 308, 315
- Матрица**
 - гидрогелевая 125
 - декарбоксилированная 350
 - золь-гель 157, 427
 - керамическая 428, 429
 - металлоксидная 115, 156, 200, 426, 428, 432

- неорганическая 75, 116, 150, 162, 188, 191, 193, 250, 310, 311, 426, 431
 силикагелевая 427, 428, 436
 стеклоуглеродная 354
 темплатная 61, 438
 термопластичная 444
 тканевая 432
 углеродная 319,
 “хозяина” 11, 220, 230, 231,
 эпоксидная 280, 281
- Мембранотропная активность 412, 431
- Мембраны 13, 16, 62, 82, 150, 180, 185, 258, 283, 317, 318, 352, 355, 360, 361, 370, 418, 420, 423, 428, 432, 437, 442, 443, 446, 454, 455, 477
- Металлокомплексы 20, 24, 35, 37, 51, 70, 77, 84, 107, 110, 116, 117, 120, 158, 161, 162, 185, 194, 200, 229, 245–247, 253, 283, 284, 285–287, 289, 305, 327, 328, 330, 337, 338–342, 347, 351, 356, 357, 360, 371–374, 376, 423, 462
 макромолекулярные 12, 44–46, 47, 58, 60, 61, 64, 71, 72, 74, 121, 129, 132, 173, 259, 260, 307, 352, 354, 365–369, 380, 421, 424
- Металлосодержащие мономеры, МСМ 108, 160, 292, 342–350, 356–360, 378, 380, 385
- Металл-органические каркасы, MOFs 33
- Методы
 Авраами–Ерофеева 309, 320
 ван-Кревелена 309
 волюметрия 313, 317–318, 367
 дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК 224, 307, 313, 315, 350
 дифференциальная термогравиметрия, ДТГ 308, 309, 342, 348, 380, 381
 дифференциальный термический анализ, ДТА 313–315, 348, 381
 изотермические 12, 307, 312–315, 317, 318, 331, 356, 386
 импульсный радиолиз 21, 121, 122
 Киссинжера 309
 Коатса–Редферна 309, 369
 молекулярная динамика 20, 241, 261
 Монте-Карло 241, 389
 неизотермические 12, 308–310, 313, 314, 331, 348
 термогравиметрия, ТГА 307, 309, 313, 314, 315, 338, 342, 350, 381, 446
 термомеханический анализ, ТМА 315
 Флинна–Уолла–Озавы 309
 электроспрей масс-спектрометрия 21
 электроспрей фотоэлектронная спектроскопия 21
 эмиссионная спектроскопия 21
- Механизм
 “взрывная нуклеация” 19
 “гость”–“хозяин” 238, 289
 “фокусирующий эффект” 23, 24
 биоминерализации 437
 Джонсона–Мсхла–Аврами 339
 зародышеобразования 20, 27
 золь-гель 152, 154, 161, 174, 198, 199, 428, 429
 интеркаляционная полимеризации 250
 ион-индуцированный 28
 ионно-обменный 61, 287
 коалесценция 83
 магнитной гипертермии 457
 обратимая передача цепи, присоединения–фрагментации 59
 одноэлектронного восстановления 70
 оствальдовское созревание 24, 104, 113, 153
 роста наночастиц 42, 84, 123, 340, 424
 спинодальное разложение 205
 супрамолекулярная сборка 282
 темплатный 287
 термической деструкции полимеров 362–364, 367
 термолиза 11, 306, 308, 320, 322, 325, 326, 327, 331, 340, 342, 347–349, 372
 трехступенчатого восстановления, Au(III), хитозан 71
 фазового разделения 205, см. также Механизм, спинодальное разложение
 фотохимического восстановления 106, 113, 115, 117, 119
 фронтальной полимеризации 359, 360
- Мембраны 13, 16, 62, 82, 150, 180, 185, 258, 283, 317, 318, 352, 355, 360, 361, 370, 418, 420, 423, 428, 432, 437, 442, 443, 446, 454, 455, 477
- Микроорганизмы, грибковые, Fungi 412, 421, 425
Colletotrichum sp. 425
Fusarium oxysporum 424, 425
Rhizopus oryzae 421, 425
Verticillium sp. 425
- Микрофазовое разделение 52, 58
- Мицеллы 7, 81, 114, 115, 129, 157, 175, 188, 323, 411
 блок-сополимерные 51–57
 обратные 198–200

цилиндрические 170
Моделирование 12, 23–25, 283, 310, 359, 388–391, 438
Модель
“затравка-опосредованный рост” 24, 39
Ла-Мера 18
Монте-Карло, см. Методы
оствальдовское созревание, см. Механизм
псевдодвухкомпонентная стадийно разделенная первого порядка 308
псевдомногокомпонентная суммарная 308
псевдооднокомпонентная 308
“диффузионного роста” 23, 24
Модуль упругости 268, 278, 452
Модуль эластичности 126, 278, 445,
Молекулярная динамика, см. Методы
Молекулярное узнавание 283, 289, 365, 439, 440
Молескулярные сита 156, 198, см. также MCM-41
Монтмориллонит, MMT см. Глины
Морфосинтез 438, 439
Мутность 201

Нагрев

гидротермальный 102, 103, 136, 142, 158, 229, 230, 233, 257, 447
микроволновый 13, 98, 99, 101–104, 142, 274, 319,
плазменный 98, 132, 141, 194, 319

Намагниченность 359, 360, 376, 456

Нанокмползнты

определение 6
самосборка 7, 11, 57, 283, 323, 336, 339, 442, 460, 477
гибридные органо-нсорганические, об-
щая характеристика 7, 10, 11, 13–16

Нанореакторы 9, 51, 58, 63, 69, 75, 175, 240, 383, 428

Наночастицы

нанопластины 28, 42, 102
 Mn_3O_4 24
 PbS 63
 TiO_2 115, 119
бесформенные 118
биметаллические 33, 36, 47, 75, 109, 110
двойниковые 85
золота, Au 6, 8, 13, 22, 28, 33, 39, 71, 75, 78, 79, 82, 83, 104, 106, 107, 109–111, 114, 115, 118–120

квазиэллипсоидные 44

магния, Mg 6

меди 21, 33, 39, 42, 43, 49, 63, 75, 103

наноленты 68

нанопроволоки 77

никеля, Ni 33, 50, 51, 62, 63, 76, 102, 103

палладия, Pd 13, 33, 35, 36, 41, 62, 75, 77, 113, 118

платины, Pt 20, 42, 60, 63, 67, 76, 77, 79, 115, 118, 119

полигональные 85, 102

родия, Rh 33, 85, 113

самоорганизованные ансамбли 8

серебра, Ag 21, 24, 33, 36–38, 40, 43, 44, 47–49, 59, 60, 63, 65, 68, 69, 171–73, 76–78, 85, 102, 104, 107–110, 115–118

стержнеобразные 102

сферические 50, 118

ферриты 103

янусы 85

CdS 63

$CdSe$ 49

Нейлон, Nylon 10, 219, 256

Нуклеация 8, 12, 16, 18–20, 23–25, 27, 39, 41, 46, 58, 75, 76, 78, 84, 85, 98, 101, 102, 113, 124, 131, 137, 154, 156, 202, 205, 329, 378, 438, 447

ОММТ, см. Глины, органоимодифицированный монтмориллонит

Оксоляция 152, 154, 157

Оксополимеры 156, 186

Олеиламин 26, 33, 37, 71, 327, 330, 338, 339, 341, 373, 376, 378

Олигосесквиоксан, ПОСС 167, 181

Органоалкоксисиланы 454

ОРМОСИЛ, ORMOSIL 158, 160, 439

Оствальдовское созревание 24, 28, 42, 67, 78, 104, 153

Остеопроводимость 432

ПАК, см. Полиакриловая кислота

ПАМAM, см. Полиамидоамины

ПАН, см. Полиакрилонитрил

ПAn, см. Полианилин

ПБТ, см. Полибутилентерфталат

Парамстры

кристаллической решетки 79, 252, 336

термодинамические 75, 235, 315, 369, 389

Флори–Наггинса 236

- Хаггинса 52
Rg/Rh 54, 56
- ПВП, см. Поли-4-винилпиридин
- ПВПр, см. Поли(4-винилпирролидон)
- ПВС, см. Поливиниловый спирт
- ПГЭМА, см. Поли-2-гидроксиэтилметакрилат
- Перекись бензоила 170
- Пересыщение, нуклеация 19, 24, 25, 101
- Перколяция 202, 220, 445
- Перовскиты 102, 196, 224, 229, 290, 379, 439
- Пиролиз 130, 157, 196, 250, 313, 321, 322, 327, 351, 352, 354, 361, 362, 366, 370, 371, 377, 379, 380, 382, 386, 388, 456
- Пластификация 242, 446, 450
- Пленки
- Ленгмюра–Блоджетт 368
 - металлические 82, 137
 - нанокомпозитные 70, 116, 137–139, 176, 177, 182, 354, 373, 435
 - полимерные 62, 140, 449, 450
 - политетрафторэтиленовые 140, 184
 - полиэлектrolитные 63
 - тонкие 377, 432, 435, 443
 - фотохромные 194
 - ITO 115
 - TiO₂ 115, 116, 158, 190
- ПЛК, см. Полилактоновая (полимолочная) кислота, производные
- ПММА, см. Полиметилметакрилат
- Поверхностный плазмонный резонанс, ППР 23, 42–45, 78, 110, 120, 123, 124, 416
- Покрытия 137, 153, 162, 173, 174, 178, 188, 258, 371, 373, 427, 429, 433, 449, 458
- антипролиферативные 461
 - антисмачивающие 430
 - гальванические 82
 - гибридные 180
 - самополирующиеся 208
 - термостойкие 10, 151
 - умные 63, 64
- Поли-ε-капролактон 55, 204
- Поли(4-винилпирролидон), ПВПр 39, 46, 47, 49–51, 72, 73, 75, 77, 80, 81, 101, 102, 104, 106, 113, 121, 125, 133, 134, 257
- Поли(аллиламин) 437, 438
- Поли(*n*-бутилакрилат) 174
- Поли-1-винилимидазол 437
- Поли-2-гидроксиэтилметакрилат ПГЭМА 69, 81, 107
- Поли-2-винилпиридин 177
- Поли-4-винилпиридин, ПВП 78, 79, 174, 177, 186, 259, 260, 287
- Полиакриловая кислота, ПАК 42, 49, 55, 64, 80, 108, 109, 121, 165, 186, 338, 342, 380, 381, 386, 447
- Полиакрилонитрил, ПАН 107, 108, 125, 128, 250, 319–322, 352, 371, 380
- Полиамидоамины, ПАМAM 65, 73, 127
- Полиамингидрохлориды 79, 258, 438
- Полианилин, ПAn 125, 128, 250–255, 258, 286, 287, 289
- Полибутилентерефталат, ПБТ 276
- Поливинилацетат, производные 240, 241, 268, 270, 271
- Поливиниловый спирт, ПВС 29, 51, 124, 125, 126, 129, 158, 174, 283, 306, 320, 352, 369
- Полигидроксибутират 411
- Поликонденсация 69, 138, 152, 157, 163, 168, 183, 306, 385
- Полилактоновая (полимолочная) кислота, производные, ПЛК 13, 80, 411, 427, 444–447
- Полимеризация
- анионная 169, 371, 376
 - гамма-индуцированная 125
 - гидротермальная 288
 - дисперсионная 173
 - интерламеллярная каталитическая 245–247
 - комплексно-радикальная 242, 243, 246
 - металлосодержащих мономеров 385, 386
 - метатезисная полимеризация с раскрытием цикла 186
 - окислительно-восстановительная 11, 250–254, 287
 - плазменная 137, 140
 - постинтеркаляционная 240, 250
 - топохимическая 8, 10, 243
 - прививочная 165
 - радикальная с переносом атома, atom transfer radical, ATRP 62, 165
 - с раскрытием цикла 169, 250,
 - самопроизвольная 167
 - степень полимеризации 52–54, 261
 - твердофазная 307, 343, 348, 349, 351
 - фотохимическая 157
 - фронтальная 356, 357, 359, 360
 - электрохимическая 283

- эмульсионная 241, 242, 434, 456
- in-situ 10, 11, 240, 241, 260, 266, 272, 442
- RAFT, обратимая передача цепи по механизму присоединение-фрагментация 59
- “ship in-the-bottle” 240
- Полимеры**
 - амфифильные 57, 69, 174, 437
 - блок-сополимеры, см. Блок-сополимеры
 - гафний-содержащие 386–388
 - гидрогели, см. Гидрогели
 - дендримеры, см. Дендримеры
 - жидкокристаллические 283
 - звездообразные 54, 309
 - координационные 305, 336, 337, 347, 348
 - металлоорганические 305, 370, 386
 - металлосодержащие 160, 164, 168, 473, 198, 208, 313, 318, 319, 343, 344, 366, 380
 - “полимерные щетки” 62–65, 108, 246
 - природные
 - агар-агар 8, 102, 414, 457
 - гуминовые вещества 9, 67
 - гуммиарабик 9, 13, 411
 - желатин 8, 125, 126, 186, 361, 411, 430, 441, 447, 448
 - крахмал 9, 448, 450, 453
 - полисахариды 9, 125, 186, 410, 453
 - хитозан 13, 51, 60, 71, 80, 81, 127, 177, 411, 430, 441, 444, 453, 454, 457, 459, 460
 - целлюлоза 9, 74, 102, 125, 186, 444, 448–450
 - проводящие 75, 76, 250, 253, 254, 255, 289, 306, 352
 - стереорегулярные 243–246, 248
 - сурфактанты 9, 55, 104
 - элементоорганические 66, 160, 174, 186
- Полиметилметакрилат, ПММА, 44, 49, 55, 57, 65, 80, 81, 137, 138, 157, 175, 177, 242, 247, 248, 257, 258, 263, 270, 275, 316, 317, 363, 364, 365, 367, 368, 383, 439
- Полиоксиметаллаты, ПОМ, POMs 37, 108, 109, 178, 179, 206
- Полипропилен, ПП 155, 175, 237, 240, 261, 263–266, 275, 276, 309, 384
- Полисилсесквиоксаны, ПОСС 181, 434
- Полифсерроценсилан 170
- Полиэтилен 325
 - высокой плотности, ПЭВП 263, 265, 268
 - низкой плотности, ПЭНП 240, 245, 258, 263, 276, 309, 354, 355, 363
- Полиэтиленгликоль, ПЭГ 65, 69, 101, 129, 209, 279, 434, 325, 456
- Полиэтиленимин, ПЭИ 61, 107, 121, 124, 125, 260, 287, 421, 422, 450
- Полиэтиленоксид, ПЭО 10, 51–53, 55, 57, 58, 156, 186, 205, 219, 223, 257, 259, 260, 273, 274, 286, 287, 428
- Поляризация 101, 165, 192
- ПОМ, см. Полиоксиметаллаты, POMs
- Потенциал**
 - Маделунга 192
 - окислительно-восстановительный редокс- 23, 30, 32, 34–37, 40, 77, 78, 111, 121, 122, 124, 291, 331
 - ζ- 177
- ППР, см. Поверхностный плазмонный резонанс
- Предел прочности при разрыве 179, 180, 228, 265, 268, 270, 271, 278, 280, 452
- Преполимеры 172, 173, 180
- Проводимость, удельная 11, 101, 128, 168, 251, 253, 257, 260, 273, 274, 285, 286, 287, 306, 379, 457
- Процессы**
 - автокаталитические 20, 124, 362, 424
 - аэрозольные 7, 9, 150, 153, 156, 190, 325, 355, 427, 432
 - графитизация 371, 372
 - карбонизация 102, 115, 319, 320, 321, 338, 352, 355, 366, 372, 388
 - метатезис 186
 - пламенный пиролиз, спрей- 7, 12, 98, 191, 322, 323, 325, 337
 - полиольный 29, 38, 51, 85, 102, 106
 - редокс- 11, 30, 35, 231, 250–252
 - спрей 12, 9, 150, 190, 322, 324, 325, 328
 - темплатный, “мягкий” 18, 63, 78, 198, 283, 361
 - топотактический in situ 240
 - эксфолиация 10, 219, 220, 229, 234, 236, 237, 245, 246, 261, 265, 266, 268, 271, 272, 281, 284, 286, 290, 291, 443, 453
 - электропрядение, Electrospinning 432
- Пуллулан 449
- Пурпурная мембрана 442, 443

ПЭГ, см. Полиэтиленгликоль

ПЭИ, см. Полиэтиленимин

ПЭО, см. Полиэтиленоксид

Радикальная полимеризация с переносом атома, ATRP 62, 64, 165

Радиолиз 21, 104, 105, 121–123, 125–127, 129

Радионуклиды 423, 424

радиус инерции, R_g 54, 55, 56

гидродинамический, R_h 54, 56, 456

Растения

черный чай 412

Agave sp. 449

Aloevera 43, 412, 414

Ananase rectifolius 449

Brassica juncea 414

Chilopsis linearis 413, 414

Cinnamomum camphora 412

Cocos nucifera L. 449

Corchorus sp. 449

Cymbopogon flexuosus 413, 416

Dalbergia sissoo 412, 414, 415, 426

Emblica officinalis 412, 414

Medicago sativa 413, 414

Pelargonium graveolens 412–414, 426

Sesbania 413, 414

Sorghum spp 416, 417

Syzygium cumini 416

Tamarindus indica 413

Tetrapanax 413, 417

Trilicum aestivum 413

Реакции

гетерофазная 40, 207

гидролиз 9, 20, 30, 64, 71, 129, 150, 152–162, 164, 167, 171, 174, 183, 186, 188, 189, 194, 198, 201, 204, 232, 235, 243, 282, 283, 327, 355, 428, 429, 450, 453

декарбоксилирование 340, 343, 345, 346, 348–350, 380

конденсация, поли- 9, 13, 15, 18, 64, 69, 84, 98, 136, 137, 138, 150, 152–158, 163–165, 167, 168, 176, 177, 178, 182–184, 186, 189, 196, 204, 220, 248, 306, 351, 385, 386, 427, 437, 439, 477

оксолация 152, 154, 157

полимераналогичные 73, 186, 352, 380, 385, 386

сонохимические 13, 24, 129–136, 305, 377

термомеханически активированная 8, 350

топохимические 8, 10, 243, 290, 291, 346, 389

элиминирование, гоффмановское 268, 371

этерификация, поли- 186, 196, 424

РНК 16, 454, 457

Родамин Б 134

Сверхпроводящий переход

температура, T_c 379, 382

Связи

Ван-дер-Ваальса 8, 51, 120, 121, 158, 174, 225, 282, 284, 286, 392

водородные 51, 158, 173, 174, 175, 176, 185, 225, 227, 248, 251, 253, 254, 257, 265, 271, 429, 431, 450, 459, 461

донорно-акцепторные 176, 459

ион-дипольные 225

лондоновские силы притяжения 9, 49

Силикаты, см. Глины

Силы

Ван-дер-Ваальса 8, 121, 286

коэрцитивная, H_c 376

кулоновские 26, 119

лондоновского притяжения 9, 49

Синтез

биогенный, 15, 412, 413, 416, 417

в проточных реакторах 98

гидротермальный 102, 221, 229, 230, 231, 257

золь-гель-интеркаляционный 233

микробиологический 418, 420–423

морфо-, минерализация *in situ* 438, 439

“в одном горшке”, “one-pot” 101, 350

плазмохимический 13, 136,

пламенный спрей-пиролиз 322, 323

полимерный золь-гель 9, 15, 150, 151–153, 159, 160, 173–188, 305, 437

полимер-опосредованный 12, 307, 349, 357, 375, 378, 381, 385, 392

полиольный, микроволновый 38, 51, 84, 85, 102

радиационно-индуцированного 122–129

сольвотермальный 98, 136, 230

сонохимический 24, 132, 133, 135, 136, 305

темплатные 15, 56, 61, 63, 198, 283, 361, 436, 439

транскрипционный 439

ферментативный 424

- фотохимический 114–122
 электрохимический 82
 Система (средства) доставки лекарства,
 СДЛ 13, 15, 16, 58, 191, 272, 426, 428, 431,
 433, 434–437
 Слоистые двойные гидрооксиды, LDH
 222, 225, 229, 230, 242, 251, 258, 435,
 436
 Сметиты, сметитовые глины, см. также
 ММТ 10, 220–222, 225, 441, 446, 450
 Смолы
 винил-модифицированная гуаровая 430
 ионно-обменные 61
 макропористые 62
 микропористые 61
 новолачная 180, 181, 281, 382
 фенол-формальдегидная 352, 371, 449
 эпоксидные 11, 66, 280, 281
 Сонохимия 13, 24, 129–136, 305, 377
 Спин-покрытие, spin coating 150, 373
 Спиропиран 194
 Сплавы 15, 77, 103, 125, 128, 414,
 биметаллические 36, 139
 мультиметаллические 12, 375, 427
 наносплав 129
 субкластерно-сегрегированные 129
 титановые 427
 Ag–Au 36, 78, 79, 139, 425
 Au–Pt 79
 FeCo 376, 377, 384
 Степень
 ассоциации 155, 160
 деацетилирования 80, 81
 кватернизации 177
 кристалличности 265, 355
 набухания 230, 457
 пересыщения, нуклеация 19, 24, 77
 полимеризации 52–54, 176, 261
 превращения 12, 37, 40, 41, 155, 308, 313,
 316, 331, 333, 343, 350, 356
 Стефана, задача 142, 360
 Структура
 анизотропные 37, 39, 44, 46, 84, 104, 230,
 416
 включения 154, 240, 248,
 гетеро- 12, 77, 142, 375, 376
 градиентные 79
 графитоподобные 283–285, 305, 352
 дендритоподобная 121, 168
 Доусон, см. Кислоты, Полиоксиме-
 таллаты
 квазиодномерная 322, 328, 337
 Кеггина, см. Кислоты, полиоксиме-
 таллаты
 ламелярная 235
 лепестково-подобная 56
 нанодомены 58
 одномерная канальная 230
 перколяционных сеток 445
 перовскиты, perovskite 196, 439
 поляя 77, 78
 полигоны 85
 “полимерная щетка”, см. Полимеры
 самоорганизованные 52, см. также Ми-
 целлы, Блок-сополимеры
 слоисто-столбчатая 230
 статистические фракталы 101, 203, 204
 стерео- 243–245
 “сэндвича” 230
 трехмерная 27, 186
 турбостратная 366
 фуллереноподобная 286
 шпинели 192
 эксфолиированная, см. Эксфолиация
 ядро–оболочка 11, 51, 55, 63, 77, 102, 103,
 109, 125, 128, 129, 132, 139, 191, 288, 338,
 341, 355, 358, 370, 385, 456
 1D-, 2D- и 3D- 27, 66, 232, 338, 385
 Сульфитредуктаза 424
 Суперпарамагнитные оксиды железа, SPIOs,
 USPIO 456
 Суперрешетка 52, 286, 422
 Сурфактанты 24, 28, 29, 41, 44, 52, 75, 77,
 79, 82, 83, 99, 101, 130, 141, 157, 191, 224,
 227, 228, 230, 235, 236, 327, 339, 341, 376,
 378, 417, 447
 Тангенс угла диэлектрических потерь 90
 Температура
 Кюри 376
 растворения, критическая
 нижняя НКТР 58–60
 верхняя, ВКТР 59
 сверхпроводящего перехода, T_c 379, 382
 стеклования, T_g 116, 181, 257, 380, 433
 Темплаты 7, 15, 16, 36, 44–46, 55–57, 61, 282,
 283, 287, 341, 360, 361, 422, 423, 426, 428,
 429, 434, 436, 438, 439, 450, 454
 Термолиз
 изотермический 318, 331, 338–342, 386
 кинетика 306–308, 312, 318, 320, 327,
 343, 344, 349, 350, 386, 387, 389
 контролируемый 305, 307, 339, 342, 354,
 373, 376, 380, 388

- механизм 306, 325, 327, 329, 330, 331, 334, 336, 337, 340, 342, 343, 349, 367, 374
 неизотермический 308–311, 348
 полимеров 306, 308, 319, 320, 380
 стадии 12, 323–325, 331, 338, 340
 Терпеноиды 414
 Тетраметоксисилан, ТМОС 153, 177, 430, 438
 Тефлон 138, 140, 282, 370
 Тиолаты металлов 306, 372–375
 ТМОС, см. Тетраметоксисилан
 Трансмембранные белки 427, 430, 443
 триптофан L- 415, 430
 Триэтиленгликольдиметакрилат, ТГДМ 165, 167, 184
 Триэтоксисилан, ТЭОС 153, 164, 175, 176, 180, 194, 204, 429, 430, 432
 ТЭОС, см. Триэтоксисилан
- Ударная вязкость 175, 265, 275, 281, 426
 Удельная поверхность 40, 41, 126, 156, 167, 174, 251, 322, 334, 346, 366, 427, 434, 446, 450
 Ультразвук 66, 98, 115, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 261, 284, 322, 325, 334, 336, 352, 457
 Уравнение
 Аврами–Ерофеева 320
 Аррениуса 310
 Вульфа–Брегга 224
 Киссинжера 309
 Коатса–Редферна 309, 369
 Праута–Томпкинса 310
 n-го порядка 310, 320, 327, 371
 “сжимающейся сферы” 314
 Флинна–Уолла–Озавы, FWO 309
- Фенантролин 194, 206, 339, 342, 366
 Ферриты 102, 103, 196, 330, 331, 343, 349, 377, 378, 379, 431, 459
 Ферромагнитный резонанс, ФМР 358
 Фитохелатин 424
 Фотокатализ 188, 283, 426
 Фотолиз 104, 105, 111, 115, 120, 122
 Фракталы 44, 121, 201, 202, 206
 модели 201, 204
 размерность, D 203, 204
 Фронтальная полимеризация, ФП 356–360
- Халькогениды 5, 11, 102, 126, 229, 235, 286–288, 355, 372–375, 448
- Хемолитография 418
 Хемосорбция 51, 414, 415
 Хитозан 13, 51, 60, 71, 80, 81, 127, 177, 411, 430, 441, 444, 453, 454, 457, 459, 460
- Целлюлоза 9, 13, 67, 68, 107, 125, 126, 162, 186, 291, 352, 355, 411, 426, 431, 441, 444, 448–450
 бактериальная, ВС 449, 450
 карбоксиметилированная 68, 81, 102
 нанокристаллы 74
 Цеолиты 33, 156, 221, 231, 310, 431
 Циклизация 319, 320
 Цитохром C, 430, 458
- Широкоугловое рентгеновское рассеяние, WAXS 224
 Шпинели 192
- Эксфолиация 10, 219, 220, 229, 234, 236, 237, 245, 246, 261, 265, 266, 268, 271, 272, 281, 284, 286, 290, 291, 443, 453
 Электропрядение, electrospinning 432
 Этиленгликоль 31, 77, 80, 99, 100–102, 106, 130
 Эффект
 иммуногенный 441
 ион-индуцированный 28
 каталитический 119, 175, 355
 пластифицирующий 450
 полиэлектролитный 65
 реологический 209
 синергетический 268, 276, 414
 “фокусирующий” 23
- Юнга, модуль 450, 451, 452
- ATRP, см. Радикальная полимеризация с переносом атома
- Bioglass® 426
- Cloisite, см. Глины
- Escherichia coli*, *E. coli* 417, 423–425, 446
- L-аргинин 415
 L-тирозин 415
- Masterbatch, метод дозированного введения компонентов 238, 269

MCM-41, 156, 161, 434	SAXS 113, 204
Nafion 62, 174	Sinerem ® 456
RAPET, reaction under autogenic pressure at elevated temperature 318, 355	Squalane 155
	Θ-условия 54

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение	5
Литература	17
 Глава 1	
Восстановление ионов металлов в полимерных матрицах как конденсационный метод синтеза нанокомпозитов	
Введение	18
1.1. Основные представления о формировании наночастиц при химическом восстановлении	18
1.2. Химические методы восстановления	28
1.2.1. Общая характеристика низкомолекулярных восстанавливающих агентов.....	29
1.2.2. Основные факторы контроля восстановительного процесса	32
1.2.3. Восстановление <i>in statu nascendi</i> в полимерной матрице	44
1.2.4. Полимеры как восстанавливающие агенты и темплаты.....	67
1.2.5. Совосстановление (биметаллические нанокомпозиты).....	75
1.3. Методы электрохимического восстановления.....	82
1.3.1. Электрохимическое осаждение.....	82
1.3.2. Прямое электровосстановление ионов металлов в растворе электролита	82
1.3.3. Метод анодного окислительного электролиза.....	82
Заключение	84
Литература.....	85
 Глава 2	
Физико-химические методы получения нанокомпозитов	
Введение	98
2.1. Синтез нанокомпозитов под действием микроволнового излучения	99
2.1.1. Основные принципы.....	99
2.1.2. Микроволновой нагрев в синтезе коллоидных нанокристаллов.....	101
2.2. Фотохимическое восстановление	104
2.2.1. Общие подходы к получению матрично-стабилизированных наночастиц при фотохимическом облучении.....	105
2.2.2. Фотохимическое восстановление в растворах	110
2.2.3. Фотовосстановление на твердых подложках	115
2.2.4. Фотоиндуцированные процессы в наночастицах.....	119
	491

2.3. Радиационно-химическое восстановление	121
2.3.1. Кинетика и механизм радиационно-индуцированного синтеза нано- композигов	122
2.3.2. Получение полимерных нанокомпозигов <i>in situ</i>	125
2.3.3. γ -Радиолиз в синтезе полупроводниковых наноматериалов	126
2.3.4. Синтез биметаллических нанокомпозигов	128
2.3.5. <i>In situ</i> радиолиз.....	129
2.4. Сонохимическое восстановление.....	129
2.5. Физическое и химическое осаждение из газовой фазы	136
2.5.1. Плазмохимический синтез.....	136
2.5.2. Методы испарения и распыления.....	138
2.5.3. Лазерная абляция	141
Заключение	142
Литература.....	142

Глава 3

Нанокомпозиы, сформированные в ходе золь-гель процессов

Введение	150
3.1. Общая характеристика золь-гель реакций	152
3.2. Сочетание реакций полимеризации и золь-гель синтеза нанокомпозигов <i>in situ</i>	159
3.3. Формирование неорганического прекурсора в присутствии органических полимеров. Полимерный золь-гель синтез	173
3.4. Гибридные нанокомпозиы на основе гетероэлементной оксид/оксидной керамики	188
3.5. Морфология и фрактальные модели гибридных нанокомпозигов	201
Заключение	206
Литература.....	209

Глава 4

Физико-химия интеркалированных наносистем

Введение	219
4.1. Состав, структура и интеркаляционные свойства слоистых материалов	221
4.2. Общая характеристика интеркалированных систем	235
4.3. Специфика полимеризации мономеров во внутрислоевом пространстве	240
4.3.1. Эмульсионная полимеризация в межслоевом пространстве	241
4.3.2. Межслоевая блочная радикальная поли- и сополимеризация	242
4.3.3. Интерламелярная каталитическая полимеризация.....	245
4.3.4. Интеркаляционная сборка	248
4.3.5. Полимеризация с раскрытием цикла	249
4.3.6. Редокс-интеркаляционная полимеризация	250
4.4. Гибридные нанокомпозиы, получаемые прямым интеркалированием мак- ромолекул в слои "хозяина"	256
4.4.1. Интеркаляция полимеров из их растворов	257
4.4.2. Интеркаляционные композиты, получаемые из расплавов полиме- ров.....	261

5.6.4. Термолиз систем металлоорганическое соединение – полимерная матрица	370
5.6.5. Тиолаты и сульфиды в полимерной матрице и их термолиз	372
5.6.6. Полимер-опосредованный термосинтез мультиметаллических сплавов и керамики	375
5.6.7. Термолиз карбониллов металлов в полимерных матрицах	382
5.6.8. Сопоставление твердофазного термолиза некоторых типов металлополимеров	385
5.7. Компьютерное моделирование кинетики формирования наночастиц в ходе твердофазного термолиза.....	388
Заключение	392
Литература.....	392

Глава 6

Бионаноконпозиты, собираемые методом “снизу вверх”

Введение	410
6.1. Биоредуцирующие агенты в синтезе наноконпозитов.....	412
6.1.1. Растительные биомассы и экстракты как восстановители ионов металлов	412
6.1.2. Микробиологический синтез наночастиц металлов	418
6.1.3. Ферментативный синтез в формировании наночастиц	424
6.2. Золь-гель процесс – путь получения темплатосинтезируемых бионаноконпозитов	426
6.2.1. Биомедицинские наноконпозиты	427
6.2.2. Бионаноконпозиты как средство доставки лекарств	434
6.2.3. Биоминерализация и биоконцентрирование.....	437
6.3. Интеркаляционные подходы в создании “зеленых” нанобиоконпозитов.....	440
6.3.1. Биодеградируемые “зеленые” нанобиоконпозиты.....	444
6.3.2. Наноконпозиты на основе полисахаридов	448
6.3.3. Биомедицинское применение гибридных наноконпозитов	454
Заключение	459
Литература.....	462
Заключение	477
Предметный указатель	480