

*В.Н. БОРЩЕВ, д-р техн. наук, А.М. ЛИСТРАТЕНКО, канд. техн. наук,
М.А. ПРОЦЕНКО, канд. техн. наук, И.Т. ТЫМЧУК, канд. техн. наук, А.В. КРАВЧЕНКО,
А.В. СУДЬЯ, Н.И. СЛИПЧЕНКО, д-р физ.-мат. наук, Б.Н. ЧИЧКОВ, д-р техн. наук*

ДИСПЕРСИЯ НАНОЧАСТИЦ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ

Введение

В настоящее время широко используются гомогенные оптические среды, такие как оптические стекла, *монокристаллы* и полимерные материалы. Каждая из этих сред имеет конкретный набор свойств, свои преимущества и недостатки.

Например, из полимерных материалов можно производить гибкие и прозрачные пленки, при этом технология производства не является дорогостоящей, возможен серийный выпуск. Тем не менее, показатель преломления полимеров, как правило, не превышает значения 1,6. Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях оптики: материалы для фотонной упаковки, регистрирующие среды для голографических применений, оптические волокна, мембраны, элементы интегрально-оптических схем, литографическая печать, матрицы микролинз, френелевская оптика и др.

Монокристаллы и оптические стекла являются классическими оптическими средами с хорошо изученными свойствами. Многие неорганические монокристаллы (например, ZnS или CdS) обладают высоким показателем преломления: 2,35 и 2,53 соответственно. Спектры поглощения этих кристаллов демонстрируют широкие полосы и острые пики поглощения, но технология изготовления устройств из монокристаллов является сложной и дорогостоящей.

Возможность комбинировать разные свойства полимеров и монокристаллов в одном материале перспективна. Решение этой проблемы традиционными способами трудновыполнимо, поскольку свойства этих материалов отражают их различную внутреннюю структуру [1].

Метод наноструктурирования позволяет объединить свойства полимеров и кристаллов. В результате нанокompозит является смесью неорганических наночастиц, в том числе полупроводниковых, равномерно распределенных в полимерной матрице. При условии равномерного распределения наночастиц и малого размера таких нанокристаллов (2 – 5 нм) они не искажают падающую световую волну и, следовательно, рассеяние света мало. С другой стороны, небольшое расстояние между нанокристаллами предусматривает существенное изменение оптических свойств, например увеличение показателя преломления. Следовательно, при достаточно высокой концентрации нанокристаллов с малым размером нанокompозит становится фактически однородной средой, в которой при низком значении светорассеяния происходит значительное изменение показателя преломления. Комплекс свойств этой смеси определяется компонентами, а именно – полимерами и нанокристаллами, а также отношением их концентрации [2].

В настоящее время проявляется большой интерес к оптическим наноматериалам. Однако, несмотря на разнообразие исследований, практически отсутствуют данные об оптических материалах, в которых высокая концентрация наночастиц сочетается с хорошими оптическими свойствами.

Действительно, высокая концентрация структурирующих добавок может и обычно сопровождается значительным светорассеянием на них или на флуктуациях их концентрации. Поэтому создание материалов, сочетающих оптические свойства с высокой концентрацией наночастиц, является сложной задачей. Введение наночастиц металлов и их оксидов в полимерные матрицы в последние годы является интенсивно развиваемой областью физико-химии наноразмерного состояния. Структурная организация таких наноразмерных частиц –

серьезнейшая проблема, без решения которой трудно определить и оптимизировать области их практического использования.

Стабилизация наночастиц полимерами рассматривается как экранирование защитным коллоидом. Она создается за счет того, что пространственные размеры низкомолекулярных полимеров соизмеримы с радиусом действия Ван-дер-Ваальсовых сил (дисперсионного взаимодействия) или превышают его. Необходимость повышения устойчивости нанокompозитов и контроль над обратимыми переходами в таких системах привлекает все более пристальное внимание исследователей к поиску путей управления их морфологией, структурной организацией и архитектурой.

Цель выполненной работы (обзора) – поиск и анализ данных и результатов теоретических и экспериментальных исследований, материалов диссертаций, литературных источников и патентов в области оптического и оптико-электронного приборостроения; обобщение полученных данных и рекомендаций по разработке методов дисперсии наночастиц в полимерные матрицы при создании оптически прозрачных нанокompозитов для применения не только в оптических устройствах, но и для изделий в сцинтилляционной технике, светотехнике, фотовольтаике и во многих других областях науки и техники.

Свойства нанополимерных материалов

Синтез новых материалов с улучшенными свойствами и эксплуатационными качествами постоянно дополняется новыми методами в химии и материаловедении [3]. В процессе синтеза способность управлять молекулярной структурой на атомном и макроскопическом уровне является одним из ключевых параметров при проектировании материалов для специальных применений.

Значительным шагом вперед в этой области является синтез нанокompозитов, когда можно контролировать структурный порядок в материале на нанометровых или субмикронных масштабах. Несмотря на то, что материалы, обладающие такой сложной структурой, широко распространены в природе, надежные и универсальные методы подготовки синтетических нанокompозитов остаются интересной задачей, которая решается исследовательскими группами по всему миру [4].

Наночастицы, синтезируемые разными способами, могут иметь различные внутренние структуры, которые влияют на свойства материалов, сделанных из них. Полной обработки наночастиц довольно сложно добиться на практике, сложно сохранить нанометровый масштаб их размеров, избежать образования агломератов. Из-за своей высокой удельной поверхности наночастицы обладают высокой реакционной способностью, и существует большая вероятность агломерации. Большое количество граничных зерен в нанокристаллических материалах имеет решающее значение для сохранения микроструктуры в нанометровом масштабе в процессе консолидации в таких материалах.

Для достижения низкого уровня светорассеяния в прозрачных нанополимерах необходимы эффекты самоорганизации квазирешетки, имеющей упорядоченное расположение наночастиц. В этом случае можно получить однородность среды и отсутствие искажения света, проходящего через нее. Данная среда будет описываться в приближении гомогенной, а не дисперсной среды. Таким образом, для понижения уровня светорассеяния необходимо создать упорядоченную систему наночастиц в объеме полимерного материала (рис. 1).

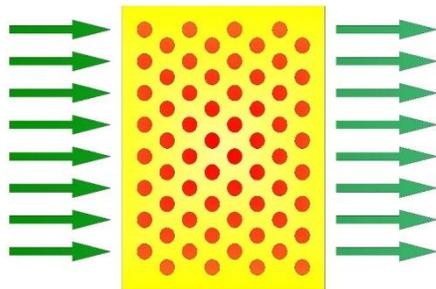


Рис. 1. Светорассеяние в упорядоченной системе наночастиц в объеме полимерного материала

В то же время наночастицы в нанокомпозите стремятся коагулировать или сформировать нерегулярное расположение, при котором концентрация наночастиц будет флуктуировать в соответствии со статистическим распределением. Такой материал будет иметь высокое светорассеяние при высокой концентрации наночастиц (рис. 2).

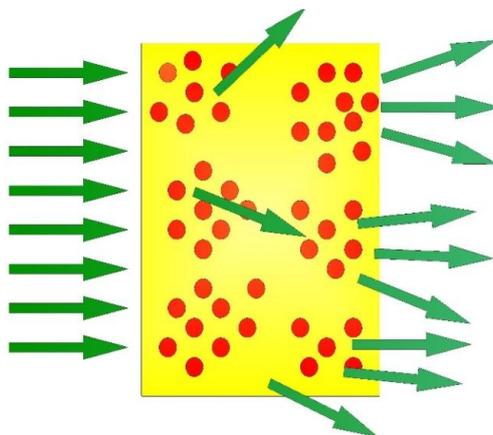


Рис. 2. Светорассеяние на микрофлуктуациях концентрации наночастиц

Таким образом, свойства наночастиц и нанокомпозитов на их основе сильно зависят от размера, концентрации, химического состава используемых наночастиц и многих других факторов. Но, в отличие от традиционных материалов оптического назначения, свойства нанокомпозитов можно улучшать, варьируя указанные выше параметры наночастиц [5].

Методы дисперсии наночастиц в полимерные матрицы

Межфазное взаимодействие является ключевым моментом при создании органико-неорганических композитов, и именно по этому признаку принято условное деление гибридных материалов на два основных класса. К первому классу гибридных материалов относятся нанополимеры со слабым взаимодействием между органической и неорганической частями. Ко второму – материалы, в которых органические и неорганические компоненты связаны посредством химических связей. В этом случае органические компоненты могут играть две различные роли – *сеткообразователей* или *модификаторов* неорганического компонента.

Нанокомпозиты первого класса получают путем прямого смешения наночастиц с матрицей полимера. При этом взаимодействие между полимерной матрицей и неорганическим компонентом относительно слабо и основано на водородных связях, а также на Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях. Низкая степень межфазного взаимодействия гидрофобной полимерной матрицы и гидрофильных частиц наполнителя приводит к агрегированию неорганических частиц, их неравномерному распределению в объеме полимерной матрицы. Таким образом, плохая адгезия на границе фаз является следствием ухудшения заявленных свойств полимерных нанокомпозитов и ограничивает их эффективное применение.

Для решения этой проблемы в процессе синтеза нанокомпозитов второго класса вводят различные стабилизирующие и модифицирующие добавки, позволяющие снизить поверхностную энергию на межфазной границе и повысить совместимость полимера и неорганического компонента. При этом наноструктурирование, как способ получения прозрачных нанокомпозитов, осуществляется путем химической реакции синтеза в разбавленном растворе нанокристаллов фиксированных размеров (порядка 20 – 50 нм) благодаря введению в зону синтеза органического вещества с поверхностно-активными свойствами (ПАВ), которое позволяет получать изолированные друг от друга и стабильные во времени кристаллы нужных размеров. При этом ПАВ (оболочка нанокристаллов) и матрица могут быть из одного или разных органических материалов. Наиболее устойчивые и оптически однородные композиции получают с использованием в качестве защитной среды поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпиридина (ПВП), а также фотографической желатины [6 – 8].

Среди большого числа нанодисперсных наполнителей полимерных матриц при получении композиционных материалов большим вниманием пользуются диоксид титана (TiO_2) и оксид цинка (ZnO). Нанокристаллические TiO_2 и ZnO являются широкозонными полупроводниками и обладают рядом достоинств (хорошая фотокаталитическая активность, высокая химическая и термическая стабильность, нетоксичность и низкая стоимость). Применение композитов, содержащих наночастицы ZnO и TiO_2 , определяется, прежде всего, их фотокаталитическими свойствами (создание солнечных ячеек, УФ-фильтров, газовых сенсоров).

Использование гидрофильных полимерных матриц при синтезе нанокомпозитов с TiO_2 существенно облегчает получение гибридных органо-неорганических материалов. Плюсом данного метода является хорошая совместимость двух компонентов и отсутствие необходимости использования модификаторов. Одним из наиболее простых способов получения данных композитов является синтез из общего растворителя. В работе [9] были получены нанокомпозиты с TiO_2 на основе гидрофильных полимеров (поливиниловый спирт, частично гидролизированный поливинилацетат, поливинилпиролон, поливинилпиридин) путем смешения растворов полимера и высокодисперсного раствора частиц TiO_2 . Для получения высокодисперсного раствора TiO_2 в качестве прекурсора использовали TiCl_4 , который гидролизировали в сильноокислой среде. Размер частиц (Dч) TiO_2 составлял 2,5 нм. Содержание TiO_2 в полимерных композитах варьировали от 2 до 35 мас. %. Полученные нанокомпозиты, содержащие более 24% TiO_2 , использовали в качестве UV-фильтров (до 360 нм).

В последнее время большой интерес исследователей привлекают нанокомпозиты на основе биополимеров, поскольку такие материалы являются функциональными аналогами естественных природных материалов. Авторами работы [10] были получены нанокомпозиты на основе привитого сополимера хитозана (15 мас. %) с поливиниловым спиртом (ПВС) и нанодисперсного TiO_2 (Dч 4,5-5 нм). Пленки, содержащие 25 и 8 мас. % TiO_2 , были приготовлены методом полива водных растворов сополимера и наночастиц TiO_2 . Формирование частиц TiO_2 происходило при гидролизе третбутоксид титана.

Для большинства электронных устройств главной задачей является получение достаточно высокого уровня проводимости, что достигается допированием электропроводящих полимеров и созданием композитов. Известно, что композиты, сочетающие TiO_2 (полупроводник *n*-типа) в наносостоянии и проводящий полимер находят широкое применение в оптоэлектронике. В работе [11] были получены нанокомпозиты с TiO_2 (Dч – 21 нм) на основе матрицы полифениленвинилена (ПФВ) из общего растворителя (CHCl_3). Для синтеза нанокомпозитов использовали промышленный TiO_2 (Degussa P25), на 70 % состоящий из кристаллической фазы анатаз. Другим примером [12] является синтез органо-неорганических гибридных систем на основе матрицы полианилина (ПАНИ) и частиц TiO_2 (Dч – 9 нм) с массовым содержанием 17, 18, 30 и 39 мас. %. Синтез композитов проводили из общего растворителя, в качестве прекурсора использовали изопропоксид титана.

Использование гидрофобных матриц для создания нанокомпозитов с TiO_2 является более сложной задачей. Введение наполнителей, термодинамически несовместимых с полимерной матрицей, может сопровождаться образованием больших агрегатов, ухудшающих свойства конечного нанокомпозита. Проблему агрегации можно преодолеть с помощью модификации частиц TiO_2 , либо полимерной матрицы, а также добавления в систему различных стабилизаторов. Модифицировать поверхность неорганического компонента можно с помощью поверхностно-активных веществ и связующих агентов путем адсорбции или ковалентного связывания последних на поверхности неорганических частиц (рис. 3). В работе [13] предложены методы получения композитов с различным содержанием TiO_2 (0,25; 0,5; 1; 2; 5; 10 и 13 мас.%) на основе сополимера этилен-винилового спирта и полипропилена (ПП) (0,5; 1; 2; 5 мас.%) путем смешения расплава с частицами TiO_2 . Для формирования композитов на основе ПП использовали привитой сополимер ПП с малеиновым ангидридом, последний выступал в качестве связующего агента для стабилизации частиц TiO_2 в полимерной матрице и предотвращения их возможной агрегации. Результатом модификации

полимера являлось получение гибридных композитов, содержащих частицы TiO_2 , размер которых составил ~ 10 нм.

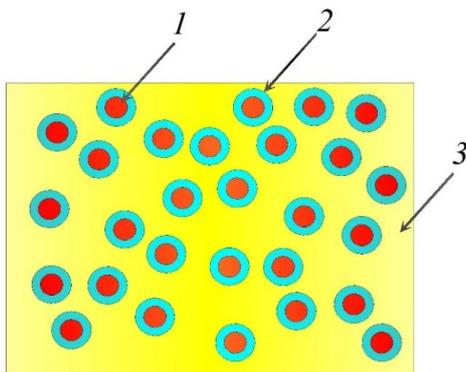


Рис. 3. Структурная модель нанокompозита: 1 – нанокристалл неорганического полупроводника; 2 – оболочка из органического материала; 3 – органическая (жидкая или твердая) матрица

Для того чтобы улучшить совместимость между неорганическим материалом и полимерной матрицей и предотвратить агрегацию частиц, используют метод химической модификации поверхности неорганического компонента. В качестве модификаторов частиц TiO_2 часто используют различные силановые агенты, которые способны химически связываться с их поверхностью, в то время как наличие в их молекулах гидрофобных радикалов улучшает совместимость неорганических частиц с полимерной матрицей. Один из способов формирования органо-неорганических гибридных систем заключается в полимеризации мономера на поверхности частиц TiO_2 (при наличии или отсутствии модификаторов). В работе [14] описан метод получения нанокompозитов путем полимеризации стирола, химически связанного с поверхностью модифицированных частиц TiO_2 . Содержание частиц TiO_2 в композитах на основе полистирола варьировали от 0,5 до 2,0 мас. %. Авторы работы [15] путем проведения полимеризации метилметакрилата получили композиты со структурой, подобной ореху, когда ядро из модифицированных частиц TiO_2 (Дч – 260 нм) заключено в “скорлупу” из полиметилметакрилата.

Итак, с помощью химической модификации поверхности частиц TiO_2 можно решить вопрос, связанный с термодинамической несовместимостью компонент, входящих в состав нанокompозита. Использование данного метода дает возможность предотвратить процесс агрегации частиц и получить полимерные нанокompозиты с высоким уровнем дисперсности неорганического компонента.

В одном из вариантов изготовления нанополимеров, введение наночастиц ZnO в полисилоксансодержащие эпоксиуретановые полимеры осуществляли методом интеркаляции: порошкообразные наночастицы ZnO растворяли в смеси растворителей (30 мас.% этилового спирта +70 мас.% ксилола) при массовом соотношении 8:2, чтобы вызвать набухание наноразмерных частиц в растворителе. Затем этот раствор подвергали магнитному перемешиванию со скоростью вращения 800 об/мин в течение 30 мин, затем в течение 15 мин обрабатывали ультразвуком. Растворенные наночастицы добавляли к полимеру и перемешивали в течение 20 мин при 1000 об/мин, затем проводили 15 мин обработку ультразвуком перед добавлением отвердителя.

Исследование разработанных покрытий на основе полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, модифицированных наночастицами ZnO , показало, что они обладают высокой гидрофобностью, устойчивостью к действию окружающей среды и антикоррозионными свойствами [16].

В работе [17] в одном из примеров из области создания наноматериалов для сцинтилляционной техники, а именно для пластмассовым сцинтилляторов (ПС), описан метод создания трехкомпонентного ПС (полимерная основа, первичный люминофор, вторичный люминофор). ПС состоит из полимерной основы, которая содержит первичный и вторичный люми-

нофоры, соединенные атомами кремния в наноразмерные разветвленные макромолекулы. В качестве полимерной основы может быть использован любой полимер из группы винилароматических полимеров, например полистирол. Первичный люминофор выбирается из группы соединений, у которых максимум длинноволновой полосы спектра поглощения находится в интервале от 270 до 350 нм. При этом квантовый выход флуоресценции составляет не менее 5 %.

Вторичный люминофор выбирается из группы соединений, у которых максимум длинноволновой полосы спектра поглощения находится в интервале от 330 до 400 нм. При этом квантовый выход флуоресценции составляет не менее 30 %. Увеличение светового выхода сцинтиллятора и сокращение длительности сцинтилляции достигается благодаря тому, что в наноразмерной разветвленной макромолекуле с заявляемыми параметрами эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от звеньев первичного к звеньям вторичного люминофора может достигать 100 %.

Заготовку сцинтиллятора получают, смешивая наноструктурированный наполнитель с полимером, выбранным в качестве основы, в двухшнековом смесителе с возвратным каналом (при температуре 180°C и частоте вращения шнеков 600 об/мин).

В работе [18] описана кремнийорганическая композиция для соединения оптических элементов и метод создания кремнийорганической смазочной композиции, которая обеспечивает максимальное светопропускание в контакте оптических устройств, устойчива в диапазоне температур минус 70°C плюс 200°C. Для соединения и герметизации оптических элементов на основе пластичной основы и загустителя предложена новая композиция, состоящая из основы – смеси полидиметилсилоксановой (ПМС) и полиметилфенилсилоксановой (ПФМС) жидкости с вязкостью от 3000 до 40000 мм²/с при температуре 20°C и загустителя диоксида кремния. Для создания такой композиции в емкость, снабженную обогревателем, перемешивающим устройством и термометром, загружают 180 – 270 г ПМС жидкости с вязкостью 1000 – 20000 мм²/с и 270 – г ПФМС жидкости с вязкостью 10000 – 20000 мм²/с. Содержимое емкости перемешивают и получают 450 г смеси с вязкостью 3000 – 20000 мм²/с, являющуюся основой композиции, затем добавляют 20 – 50 г порошка диоксида кремния, массу нагревают до температуры 40 – 60°C и перемешивают в течение 3 – 4 часов.

В работе [19] описан процесс эффективного диспергирования порошка наночастиц Al₂O₃ в бисерной мельнице. Получаемые сегодня неорганические порошки обладают размером частиц в субмикронном или наноразмерном диапазоне с достаточно узким распределением на гранулометрической кривой. В процессе хранения и транспортировки частицы слипаются, образуя конгломераты. Применение такого порошка приведет к формированию дефектов в структуре нанополимеров. Поэтому обязательным этапом при производстве нанополимеров является диспергирование мелкодисперсных и наноразмерных порошков.

Однако высокоэффективное механическое измельчение возможно лишь в присутствии диспергаторов и эмульгаторов – поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностную энергию диспергируемых твердых тел или жидкостей. Кроме того, они препятствуют агрегации, т. е. слипанию мелких частиц и слиянию капель.

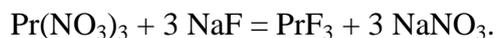
Эффективность процесса измельчения зависит от метода диспергирования. Как правило, процесс диспергирования порошков осуществляется на бисерных и шаровых мельницах. Использование бисерных мельниц по сравнению с шаровыми позволяет значительно сократить время помола от нескольких суток до одного-двух часов.

Для проведения исследований была приготовлена 30 % (по объему) водная суспензия порошка Al₂O₃. Для предотвращения слипания частиц в процессе диспергирования в суспензию был добавлен дифлокулянт Dolapix производства компании Zschimmer & Schwartz в количестве 2 % от веса порошка. При проведении исследований использовался порошок Al₂O₃ SG марки CT-3000 производства компании Almatix (Германия). Диспергирование производили на бисерной мельнице Netzsch MiniCer.

Диспергирование на бисерной мельнице производили при скорости вращения вала 3000 об/мин, давлении 6,2 бар и температуре суспензии 28 °С. При диспергировании на шаровой мельнице скорость вращения барабана составляла 90 об/мин. Барабан заполняли суспензией и шарами на 45 % в соотношении 5:1. Время помола составляло 48 часов. Исследования показали, что при работе с исходным порошком Al₂O₃ СТ3000 SG производства компании Almatix для достижения характеристик порошкового материала, заявленного производителем, диспергирование на бисерной мельнице с мелющими телами из диоксида циркония диаметром 1 мм необходимо производить в течение 50 – 60 мин.

Большой интерес для разработки нанокompозитов представляют соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе фториды лантаноидов. Они обладают прозрачностью в широкой спектральной области (от 0,2 до 6 мкм), более высокой влагонепроницаемостью по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, высокой теплопроводностью, и т.д.

В работе [20] описан процесс получения полимерных пленочных материалов, содержащих нанокристаллы фторида празеодима PrF₃. При этом в качестве матрицы для их введения применялся желатин как пленкообразующий полимер, который наряду с прозрачностью в видимой области спектра обладает свойствами ПАВ. В работе использовались желатин и нанокристаллы PrF₃, полученные по реакции взаимодействия нитрата празеодима с фторидом натрия:



Эта реакция протекает в водном растворе при контроле pH (pH = 4-5). Наноразмерный характер (30x50 нм) синтезированных таким образом частиц PrF₃ подтвержден данными атомной электронной микроскопии. В свежеприготовленный 10%-й водный раствор желатина вводилось расчетное количество нанокристаллов PrF₃. Диспергирование нанокристаллов в водно-желатиновых растворах проводилось на установке ИЛ100-6/4, позволяющей осуществлять обработку жидких сред ультразвуком. Полимерные пленки получали путем полива приготовленного полимерного раствора на подложки из кварцевого стекла или фторопласта. Поверхности названных подложек предварительно обрабатывались (обезжиривались) этиловым спиртом. Полученные образцы выдерживались при комнатной температуре до полного улетучивания растворителя в течение ~12 часов. При этом толщина полученных желатиновых пленок варьировалась от 100 до 380 мкм.

Для получения исходных нанокompозиций были апробированы две методики диспергирования нанопорошка PrF₃ в водно-желатиновом растворе с использованием ультразвука. Первая заключалась в том, что действию ультразвука подвергалась заранее приготовленная дисперсия нанопорошка PrF₃ в водно-желатиновой среде. Вторая методика отличалась тем, что сначала проводилось ультразвуковое диспергирование данных нанокристаллов в водной среде и лишь после этого в данную дисперсную систему при постоянном перемешивании вводился раствор желатина. При этом во втором случае образовывалась гораздо более устойчивая дисперсная система с более равномерным распределением по объему высокодисперсной фазы. Это объясняется тем, что ультрадиспергирование нанопорошка PrF₃ первоначально в воде происходит наиболее эффективно из-за ее меньшей вязкости (в сравнении с водно-желатиновой средой). Поэтому при последующем растворении в этой дисперсии желатин, как полимерного ПАВ, на поверхности наночастиц образуются гидрофильные слои (оболочки), препятствующие объединению (укрупнению) наночастиц.

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов защиты полимеров от ультрафиолетового излучения является использование различных дисперсных материалов (наполнителей). Например, порошки оксида цинка с размером частиц от 0.5 до 20 мкм в состав большого числа косметических препаратов и светостабилизаторов, применяемых в полимерной промышленности. Одной из важнейших функций этих порошков является защита полимера от излучения ультрафиолетового диапазона. Замена микрочастиц ZnO на

частицы нанометрового диапазона представляет большой практический интерес, поскольку позволяет существенно уменьшить содержание светостабилизаторов одновременно с сохранением или улучшением необходимых свойств. Таким образом, разработка методов управления физико-химическими параметрами и оптическими свойствами дисперсий на основе наночастиц оксида цинка в процессе их синтеза позволяет не только создать эффективные светостабилизаторы для использования в полимерной и косметической отраслях промышленности, но и снизить экономический ущерб от разрушения полимерных материалов под действием солнечного излучения. В связи с этим разработка таких систем представляет значительный научный и практический интерес.

Существует множество методов синтеза наночастиц ZnO с различными формами и размерами, в том числе метод лазерной абляции, который является удобным и универсальным способом получения наносuspензий твердофазных материалов в жидкости. При этом, варьируя технологические режимы лазерного воздействия, материал мишени и жидкую среду, можно получать различные по составу, размеру и свойствам нанодисперсные продукты в жидкости. В работах [21 – 23] представлены результаты изучения характеристик продуктов, полученных импульсной лазерной абляцией окиси цинка в жидких средах. Взаимодействие импульсного лазерного излучения с цинковой мишенью создает область плазмы над поверхностью мишени, которая состоит из атомов и кластеров цинка. Плазма расширяется адиабатически и создает ударную волну на границе раздела, повышая давление и температуру. При высоких давлениях и температурах цинк окисляется водой и коагулирует. Образовавшиеся кластеры индуцируют дальнейший рост наночастиц. После исчезновения области плазмы, которая поддерживается лазерным излучением, размер частиц увеличивается относительно медленно, из-за того что поверхность наночастиц покрыта молекулами ПАВ. Наночастицы могут быть поликристаллическими или почти аморфными из-за развития процессов коагуляции и коалесценции. Следует отметить, что наночастицы устойчивы к коалесценции до определенного уровня, который близок к 20 нм. Так как наночастицы ZnO в водном растворе заряжены положительно из-за неокончательного окисления, то заряженные поверхности могут стать главным фактором преодоления Ван-дер-Ваальсовых сил между наночастицами.

Основные преимущества лазерной абляции в жидкости – техническая простота и химическая чистота. Однако применение ПАВ для ограничения коалесценции наночастиц часто приводит к большой дисперсии размеров. Введение молекул ПАВ может привести к потере одного из основных преимуществ лазерной абляции в водном растворе, поскольку снижается удельная поверхность наночастиц. В работе [23] наночастицы ZnO были получены методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) из цинковой мишени в водном растворе. Таким методом получают наночастицы ZnO с очень узким распределением по размерам. Авторами обнаружено, что наночастицы ZnO, полученные в растворе NaCl, сильно коалесцируют. Замечено, что величина экситонной эмиссии в области зеленого излучения постепенно увеличивается при снижении среднего размера частиц. Это означает, что на большей площади поверхности у более мелких наночастиц образуется больше кислородных дефектов. Результаты экспериментов, представленные в указанной выше работе, демонстрируют, что после пассивации наночастиц поверхностно-активным веществом (лаурилбетаиндиметиламиновой кислотой) и снижения поверхностного заряда наночастицы ZnO могут излучать в «зеленой» области за счет кислородных дефектов на поверхности. Среда, в которой синтезируются наночастицы ZnO с помощью лазерной абляции, оказывает сильное влияние на спектр поглощения. Поглощение наночастиц ZnO, полученных в HCl и NaOH, намного больше в УФ-диапазоне, чем у наночастиц, полученных в деионизированной воде. Высокий по абсолютной величине поверхностный заряд наночастиц, полученных в HCl или NaOH растворе, ведет к увеличению силы отталкивания между наночастицами и подавлению их роста за счет коагуляции. Спектры демонстрируют сильное поглощение в диапазоне длин волн до 400 нм.

Тем не менее, за последнее время лазерная абляция под слоем жидкости стала перспективной технологией для синтеза наночастиц. Такие преимущества перед другими способами

синтеза наночастиц, как простота метода, экологичность, низкая стоимость, сделали лазерную абляцию в жидкой среде популярной среди исследователей. Что также немаловажно, этот метод позволяет получать более чистые коллоидные растворы без использования поверхностно-активных веществ и других примесей.

Заключение

Анализ рассмотренных работ позволяет сделать вывод, что для создания гибридных органо-неорганических композитов с высоким уровнем дисперсности неорганического компонента приходится решать проблемы, связанные с совместимостью компонент и стабилизацией наночастиц наполнителя в полимерной матрице. В связи с ограниченным кругом гидрофильных полимеров, способных к формированию композитов с наночастицами без стабилизаторов, основными подходами к получению гибридных композитов являются использование модифицирующих добавок поверхностно активных веществ и проведение сложных химических реакций на поверхности наночастиц неорганического наполнителя. Данные способы получения нанокомпозитов с наночастицами трудоемки, связаны с образованием побочных продуктов и дополнительной очисткой. При этом, вследствие отличий в химической природе полимеров, для каждого из них требуется индивидуальный подход в выборе модифицирующей добавки и способа стабилизации.

В то же время использование наночастиц в полимерах не следует рассматривать как однозначное положительное решение всех проблем. К их практическому применению в составе полимерных матриц следует подходить продуманно, с учетом конечных целей исследований. В этой связи приобретают актуальность планирование исследований для выбора приоритетных свойств нанокомпозитов и поиск новых подходов для улучшения качеств гибридных композитов для оптических и оптико-электронных устройств на основе широкого круга полимеров и наночастиц.

Список литературы:

1. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332.
2. Denisuyk I.Yu., Williams T.R., Burunkova J.E. Hybrid Optical Material with Nanoparticles at High Concentrations in UV-Curable Polymers – Technology and Properties // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2008. Vol. 497. P. 142–153.
3. Шапорев А.С., Ванецев А.С., Кирюхин Д.П., Соколов М.Н., Бузник В.М. Синтез полимерных композитов на основе зольей ZnO, CeO₂ и Gd₂O₃ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 374–380.
4. Трофимчук Е.С., Никонова Н.И., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Мешков И.Б., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Получение пленочных композитов на основе крейзованных полимеров и наночастиц силиказоля // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9. С. 164–166.
5. Позднякова С.А. Структурирование и самоорганизация нанокомпозитов в поле световой волны : дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2014. 120 с.
6. Полянская В.В. Органо-неорганические нанокомпозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга : дис. ... канд. хим. наук. 2015. 138 с.
7. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров : монография / Федер. агентство по образованию. Казан. гос. технол. ун-т. Казань : КГТУ, 2010. 540 с.
8. Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю., Шекланова Е.Б., Фокина М.И. Оптические полимерные нанокомпозиты. СПб : Ун-т ИТМО, 2017. 80 с.
9. Nussbaumer R. J., Caseri W. R., Smith P., Th Tervoort. Polymer-TiO₂ nanocomposites: a route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials // Macromol. Mater. Eng. 2003. V. 288. № 1. P. 44-49.
10. Озерин А. Н., Перов Н. С., Зеленецкий А. Н., Аكوпова Т. А., Озерина Л. А., Кечекьян А. С., Суринов Н. М., Владимиров Л. В., Юловская В. Д. Гибридные нанокомпозиты на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и оксида титана // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 5-6. С. 76-79.
11. Baratony M.-I., Merhariz L., Wangx J., Gonsalves K. E. Investigation of the TiO₂/PPV nanocomposite for gas sensing applications // Nanotechnology. 1998. V. 9. № 4. P. 356-359.
12. Shnitzler D.C., Zabrin J.G. J. Organic/Inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline // Braz. Chem. Soc. 2004. V. 15. No №3. P. 378-384.

13. Jimenez Rioboo R.J., De Andres A., Kubacka A., Fernandez-Garcia M., Cerrada M.L., Serrano C. Influence of nanoparticles on elastic and optical properties of a polymeric matrix: Hypersonic studies on ethylene–vinyl alcohol copolymer–titania nanocomposites // *Europ. Polym. J.* 2010. V. 46. P. 397-403.
14. Rong Y., Chen H.-Z., Wu G., Wang M. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 91. No 2-3. P. 370-374.
15. Caris C. H. M., Van Elven L. P. M., Van Herk A. M., A. L. German. Polymerization of MMA at the surface of inorganic submicron particles // *British Polymer Journal.* 1989. V. 21. No 2. P. 133-140.
16. Нгуен Ван Нган. Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью : дис. ...канд. хим. наук / Нгуен Ван Нган. 2019. 139 с.
17. Патент РФ № 2380726 Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами. Публикация патента: 27.01.2010 г.
18. Патент РФ № 2505569 Кремнийорганическая композиция. Публикация патента: 27.01.2014 г.
19. Горяйнова О.А., Мельникова Е.В., Кузьмин К. Эффективность диспергирования порошка Al₂O₃ в бисерной мельнице / Новосибир. гос. техн. ун-т // XX Междунар. науч.-практ. конф. «Современные техника и технологии». 2013. Секция 6: Материаловедение.
20. Серова В.Н., Идрисов Р.А., Шевцова С.А., Морозов О.А., Ловчев А.В. Получение полимерных пленочных материалов, содержащих нанокристаллы фторида празеодима // *Вестник Казан. гос. технол. ун-та.* Казань, 2014. С.152-154.
21. Semaltianos N.G., Logothetidis S., Frangis N., Tsiaoussis I., Perrie W., Dearden G., Watkins K.G., *Chem. Phys. Lett.* 496 (2010) 113.
22. Kim K.K. et al. Formation of ZnO nanoparticles by laser ablation in neat water / *Chemical Physics Letters* 511 (2011) 116–120.
23. Ch. He, Sasaki T., Usui H., Shimizu Y., Koshizaki N. Fabrication of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media and pH-dependent particle size: An approach to study the mechanism of enhanced green photoluminescence // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 66–73.

Поступила в редколлегию 05.02.2021

Сведения об авторах:

Борщев Вячеслав Николаевич – д-р техн. наук, профессор, ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», первый заместитель директора – главный конструктор; Украина; e-mail: viatcheslav.borshchov@cern.ch; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5579-8932>

Листратенко Александр Михайлович – канд. техн. наук, ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», ведущий научный сотрудник; Украина; e-mail: sasha.listratenko.12@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7643-5295>

Проценко Максим Анатольевич – канд. техн. наук, ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», начальник отделения – заместитель главного конструктора; Украина; e-mail: max.protsenko.1978@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9313-1701>

Тымчук Игорь Трофимович – канд. техн. наук, ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», главный технолог; Украина; e-mail: ihortymchuk78@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6436-7253>

Кравченко Александр Викторович – ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», научный сотрудник; Украина; e-mail: kravcenkoaleksandr671@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7145-4304>

Судья Александр Валерьевич – ООО «Научно производственное предприятие «ЛТУ», научный сотрудник; Украина; e-mail: 4el1195@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2403-979X>

Слипченко Николай Иванович – д-р физ.-мат. наук, профессор, Институт сцинтилляционных материалов НАНУ, ведущий научный сотрудник; Украина; e-mail: naukovets.big@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4242-4800>

Чичков Борис Николаевич – д-р техн. наук, профессор, Институт квантовой оптики, Ганноверский университет имени Лейбница, заведующий лабораторией нанопроизводства; Германия; e-mail: chichkov@iqo.uni-hannover.de; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8129-7373>