

УДК 541.64:539.2

НАНОСТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2006 г. С. С. Иванчев*, А. Н. Озерин**

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Систематизированы общие представления о формировании, структуре и некоторых свойствах структурных элементов нанометрового размера в полимерах и полимерных материалах с точки зрения возможности образования в них “наночастиц” или “нанореакторов” и практического использования достоинств таких структур. Общепринятые представления дополнены результатами, полученными в последнее время. Приведены примеры реализации элементов нанотехнологий, основанных на принципах создания наноструктур в аморфных и кристаллических полимерах, сополимерах и молекулярных композитах. Представлены возможные способы получения полимерных наноструктур при контролируемой кристаллизации, микро- и нанофазовом разделении компонентов, их диспергировании, а также при формировании межфазных границ.

Конец XX века ознаменовался рядом важнейших открытий, имеющих стратегическое значение для совершенствования наших познаний в области химии, физики и материаловедения. С появлением более высокого уровня методов исследования материалов (электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей электронной микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии в сочетании с более совершенными методами подготовки образцов) стало возможным детектирование единичных молекул, изучение поведения малых ансамблей атомов и молекул [1–3]. Систематизация исследований различных объектов этими методами позволила выявить принципиально новые закономерности поведения малых ансамблей или ассоциатов атомов и молекул, проявляющиеся в изменении их свойств и реакционной способности по сравнению как с индивидуальными атомами и молекулами, так и с аналогичными системами, составляющими фазу или континуальную систему. В результате появилась возможность (или необходимость!) классификации химических объектов в зависимости от числа или размера возникающих ассоциатов или систем, получивших, в силу их размера, название наноструктур. В итоге возникла новая классификация материи, рассматривающая индивидуальные мо-

лекулы (атомы), наноструктурные системы, континуальное вещество. Область химии, занимающаяся изучением свойств и поведения наноструктурных систем, получила название нанохимии [3–5].

Размеры наноструктур в различных системах могут изменяться в достаточно широком диапазоне. Можно четко говорить о нижних пределах размера, определяемых размером димеризованных простых молекул и имеющих значения от десятых долей нанометра до нескольких нанометров. Верхнюю границу размеров структур нельзя определить строгим количеством молекул или атомов в наночастице и соответственно точной величиной в нанометрах. Этот параметр может достигать размеров коллоидных частиц. Таким образом, размерный интервал наноструктурных образований различного типа существует в пределах от десятых долей до сотен нанометров.

В результате накопленной за последнее десятилетие информации нанохимия стала структурированной наукой с четкими понятиями и своей терминологией. Сложилось два важнейших ключевых понятий нанохимии – наночастица и нанореактор [3]. Наночастица характеризуется размером, который находится в указанном выше интервале, в то время как понятие нанореактора определяет функцию наночастицы, т.е. те эффекты, которые может проявлять наночастица

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

по изменению свойств, реакционной способности и т.д. Нанореакторами могут быть и пустоты нанометрового размера в пористых материалах, если вещества, размещенные или находящиеся в этих пустотах, обнаруживают аномалию свойств и реакционной способности.

В последнее пятилетие опубликовано немало обзорных работ по наноструктурам в металлических системах [6], неорганических материалах [7], углеродных материалах [8–10], объектах коллоидной химии [11, 12], многокомпонентных твердофазных системах [6]. Появились первые публикации по изучению наночастиц в полимерных системах [13–16].

В предлагаемом обзоре мы попытаемся рассмотреть особенности наноструктур в полимерных системах с точки зрения возможности образования наночастиц, выполняющих функцию нанореактора, и практического использования достоинств нанохимических структур в таких системах.

Анализируя возможность формирования наноструктур в полимерных системах, в первую очередь следует обратить внимание на особенности строения полимерных молекул. В соответствии с современными представлениями полимерные молекулы являются протяженными образованиями, в которых повторяющиеся звенья связаны между собой химическими связями. Макромолекулы могут быть линейными с гибкой или жесткой структурой, разветвленными с ответвлениями разного типа, сшитыми с различной плотностью сетки и даже дендримерными, как показано на рис. 1. Видно, что макромолекулы с учетом их гибкости могут иметь разнообразную форму как в растворе, так и в твердом агрегатном состоянии. На основе этого становится понятным, что структура полимеров может быть достаточно полно охарактеризована следующими дополнительно вводимыми понятиями [17]: конфигурацией макромолекулы, строго отражающей ее химическую структуру (она может быть изменена только при нарушении или перестройке химических связей); конформацией макромолекулы, под которой понимается геометрическое распределение входящих в макромолекулу атомов в пространстве с учетом возможного вращения фрагментов макромолекулы вокруг химических связей; молекулярной упаковкой макроцепей, которая опреде-

ляется характером и энергией межмолекулярных связей и характеризует упорядоченность макромолекул в пространстве и между собой.

Исходя из сказанного выше, полимеры представляют собой особый класс материальных объектов, структура которых отличается необыкновенным многообразием. Если к этому добавить, что структурные элементы полимерных систем (клубок, пачка, глобула, кристаллит), в пределах которых можно оперировать набором структурных характеристик (конфигурация, конформация, молекулярная упаковка), могут входить в состав еще более сложной упорядоченной системы надмолекулярных образований, то мы приходим к естественному выводу о существовании многоуровневой структурной организации полимерных систем. Таким образом, макроскопическое полимерное тело характеризуется сложной надмолекулярной внутренней структурой с различным расположением составляющих элементов в пространстве и разным характером взаимодействия между ними. Надмолекулярная организация полимерных систем была исследована в многочисленных работах школы академика В.А. Каргина.

Примеры некоторых типов надмолекулярных образований в полимерах приведены на рис. 2. Наиболее важным следствием из работ по изучению надмолекулярных образований является вывод о том, что физико-механические свойства полимерных систем зависят в первую очередь от молекулярного строения, но передаются через надмолекулярные образования. При учете шкалы масштабов и разрешающей способности методов исследования структуры полимеров размер наночастицы может изменяться в пределах 1–100 и более нанометров. Размер кристаллитов полимера составляет 10–20 нм. Макромолекула может входить в несколько кристаллитов, так как при $M \sim 6 \times 10^4$ ее длина составляет более 400 нм. Эти рассуждения указывают на то, что макромолекулярные образования и полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами.

Таким образом, вся история структурных исследований в химии полимеров, проводимых уже более 50 лет – это исследование наноструктур, а полимерные системы в этом смысле по определению – естественные наноструктурные системы.

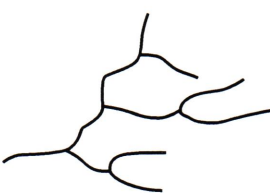
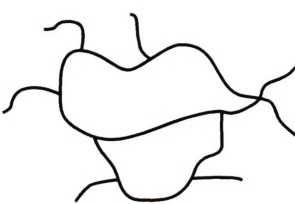
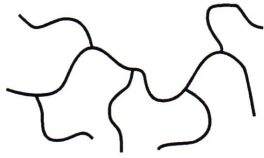
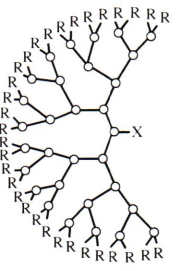
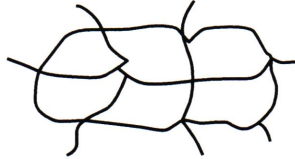
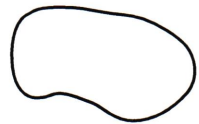
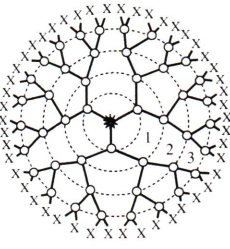
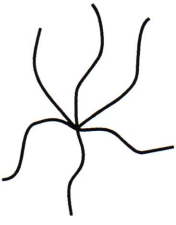
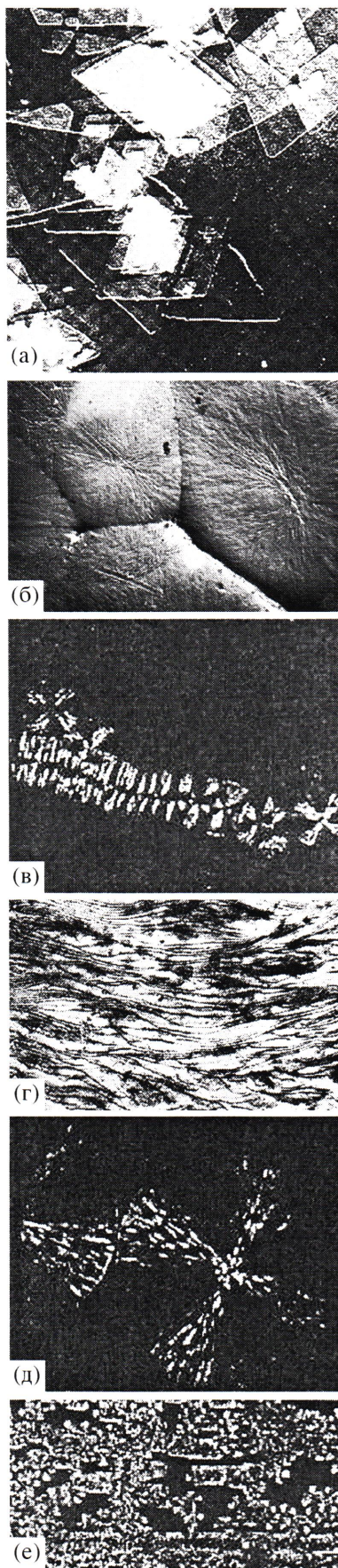
Линейные	Разветвленные	Дендритные	Сшитые
 Гибкоцепные	 Статистические короткоцепочечные разветвления	 Сверхразветвленные	 Слабо сшитые
 Жесткоцепные	 Статистические длинноцепочечные разветвления	 Монодендроны	 Плотно сшитые
 Циклические	 Регулярные гребнеобразные	 Дендримеры	 Взаимопроникающие сетки
 Полиротаксаны	 Регулярные звездообразные		

Рис. 1. Основные типы строения макромолекул.

Определив место полимеров в нанохимии как естественных нанообъектов, мы переходим к выяснению возможных путей использования наноструктур полимеров для улучшения свойств и экс-

плуатационных характеристик полимерных систем. При этом возникает ряд вопросов. Есть ли возможность найти какие-либо характеристики, критерии или признаки, позволяющее распознать



в полимерных системах нанореакторные структуры и найти условия и способы их формирования? Можно ли синтезировать полимерные системы с заранее заданной нанореакторной структурой? В какой степени возможности управления процессами образования структур на наноуровне могут быть использованы для изменения макрохарактеристик материалов? Ответ на поставленные вопросы не очень простой, учитывая, что основные понятия нанохимии и нанотехнологии установились только в последнее десятилетие. Поэтому до настоящего времени работы по синтезу полимеров при их постановке и подготовке к опубликованию не связывались с основными понятиями “наночастица”, “нанореактор”. Тем не менее, в ряде работ, выполненных и опубликованных в последние два–три десятилетия, имеются сведения и результаты, которые могут сегодня трактоваться с позиций нанохимии и нанотехнологии.

Рассмотрим некоторые, на наш взгляд, интересные примеры и экспериментальные результаты, соответствующие представлениям о формировании “наноструктурных” и “нанореакторных” элементов в полимерах при их синтезе и возможности передачи особенностей своеобразной “генетически измененной” полимерной наноструктуры на макроуровень. В силу глобального характера самой проблемы авторы не претендуют на полноту ее охвата в рамках данной статьи и ограничиваются теми направлениями исследований, которые развивались с их участием на протяжении многих лет.

Один из вариантов управления характером морфологии ПЭ, образующегося в условиях ионно-координационной полимеризации на комплексных катализаторах, описан ранее в работах [18–21]. В этих публикациях обращено внимание на возможность регулирования морфологических и структурных особенностей ПЭ за счет структуры используемого катализатора полимеризации. В первых работах данного цикла [18, 19] удалось показать, что при переводе катали-

Рис. 2. Надмолекулярные структуры в полимерах по данным электронной (а, б, г) и поляризационной оптической (в, д, е) микроскопии. а – кристаллы ПЭ, б – сферолиты ПП, в – лента из сферолитов ПС, г – ламелярная структура ПЭ, д – сферолиты ПС, е – пластины из сферолитов ПС. Увеличение 15000 (а), 500 (б, д), 450 (в), 2000 (г) и 300 (е).



Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии образцов ПЭ, полученных с использованием каталитической системы, состоящей из TiCl_4 , модифицированного фениллитием в *n*-гептане (а), трифенилалюминием в *n*-гексане (б), этилалюминием в *n*-гептане (контрольный) (в), фениллитием в толуоле (г). Условия полимеризации: температура 35°C , давление 4 атм, скорость подачи этилена 15 л/ч, объем реактора 0.5 л, время 2 ч. Увеличение 2000.

ческой системы в гетерогенную форму за счет используемого растворителя можно реализовать синтез фибриллярного ПЭ. Несколько позднее [20, 22] была показана возможность получения фибриллярного ПЭ с помощью нанесенных на соответствующий по структуре носитель каталитических систем с повышенным выходом. В обоих вариантах синтезированный фибриллярный ПЭ

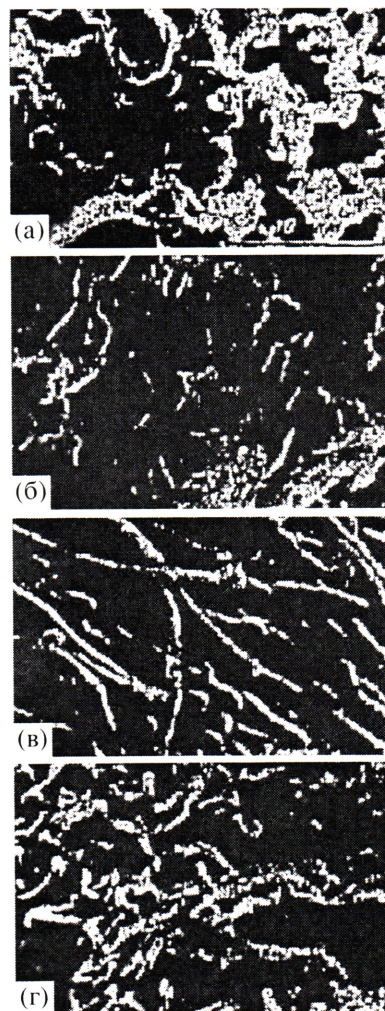


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии порошков ПЭ, полученных в присутствии каталитической системы на активированном угле (а), алюмосиликате (б), MgO^* (в) и MgO^{**} (г). Условия приготовления MgO^* и MgO^{**} указаны в табл. 1. Увеличение 2000.

характеризуется улучшенными прочностными характеристиками.

На рис. 3 и 4 приведены электронно-микроскопические фотографии порошков ПЭ, полученных в присутствии гетерогенизированных (рис. 3) и нанесенных (рис. 4) катализаторов. Из рис. 3 видно, что при использовании катализатора с фениллитием в *n*-гептане (рис. 3а) или трифенилалюминием в *n*-гексане (рис. 3б) получаемый ПЭ имеет четко выраженную фибриллярную структуру, а в случае обычного сокатализатора (рис. 3в) или применения растворителя, растворяющего металлоорганические компоненты, фибриллярная структура не образуется. На рис. 4 пока-

Таблица 1. Некоторые молекулярные характеристики образцов ПЭ и физико-механические показатели приготовленных из них пленок (давление 9 МПа, нагрев 15 мин при 185°C, охлаждение 30 мин)

Полимер	$[\eta]$ (135°C, декалин), дл/г	M_w/M_n	Количество двойных связей на 1000 С, %			Количество групп CH_3 на 100 атомов С	$T_{\text{пл}}$, °C	σ_p , МПа
			винильных	винилидено- вых	транс- винилиденовых			
ПЭ-1 (без носителя)	11.1	12	50	30	20	0.4	135	25
ПЭ-2 (активированный уголь)	20.6	8	80	20	Нет данных	0.1	140	34
ПЭ-3 (алюмосиликат)	17.8	10	70	24	6	0.1	140	32
ПЭ-4 (MgO*)	16.7	3	85	15	Нет данных	0.1	141	49
ПЭ-5 (MgO**)	20.4	3	80	20	Нет данных	0.1	140	30

* Носитель MgO приготовлен термическим разложением при 700°C $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученной осаждением 25%-ным водным раствором NH_4OH при 20°C 25%-ного водного раствора MgCl при объемном соотношении указанных растворов 1.0 : 0.5 соответственно.

** Носитель MgO приготовлен согласно ГОСТ-4526-67.

заны аналогичные эффекты, реализованные с помощью нанесенных катализаторов, характеризующихся различной текстурой и природой носителя. Фибриллярная структура формируется на специально приготовленных носителях на основе MgO, а в случае стандартно приготовленного MgO, алюмосиликатного носителя или активированного угля такая структура не образуется. Данные, представленные в табл. 1, иллюстрируют прочностные характеристики полученных образцов фибриллярного ПЭ в сопоставлении с контрольными образцами. Обращает на себя внимание тот факт, что фибриллярная структура ПЭ-4 (табл. 1), сформированная в условиях “нанореактора”, обуславливает существенное увеличение разрывной прочности материала даже после его переработки через расплав.

Рассмотренные выше результаты с учетом современных представлений о наноструктурных и нанореакторных образованиях позволяют констатировать возможность управления структурой образующихся полимеров на стадии синтеза за счет изменения характера каталитической системы, а улучшение прочностных свойств получаемых полимеров – интерпретировать этот эффект посредством нанореакторного характера возникающих наноструктур. Следует подчеркнуть, что сопоставление прочностных параметров полиме-

ров в табл. 1 проведено для образцов, близких по молекулярным характеристикам.

Полагаем, что приведенные выше данные четко иллюстрируют возможность регулирования образования нанореакторных структур ПЭ на стадии каталитической полимеризации и передачи особенностей их структурного строения на уровень макрохарактеристик материала.

Другим примером возможности получения заданной морфологии ПЭ (и соответственно наноструктурных образований) непосредственно на стадии синтеза методом полимеризации является синтез сверхвысокомолекулярного ПЭ в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов Циглера–Натта в специальных условиях.

Известно [17], что как единичные монокристаллы ПЭ, толщина которых составляет несколько десятков нанометров, так и образованные из них монокристалльные маты макроскопических размеров способны легко подвергаться пластическому деформированию при температурах ниже температуры их плавления. Подробное исследование структуры и свойств формирующихся при этом высокоориентированных фибриллярных структур показало [23–25], что в таких материалах действительно реализуется условие “сверхвысокой” ориентационной вытяжки с дости-

жением при кратности вытяжки 250–400 значений модуля упругости материала 120–200 ГПа и разрывной прочности 2.5–5.0 ГПа. Однако технологическая реализация непрерывного процесса производства высокопрочного и высокомодульного ПЭ из монокристаллов или монокристалльных матов вряд ли возможна, поскольку они могут быть получены только при медленной кристаллизации полимера из очень разбавленных растворов.

Вместе с тем, если провести синтез сверхвысокомолекулярного ПЭ в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов Циглера–Натта, то в ряде случаев удастся с высоким выходом получить насцентный реакторный порошок ПЭ, морфология которого близка к морфологии монокристалльных матов полиэтилена.

На рис. 5 представлена микрофотография реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированного в условиях, близких к описанным в работах [22, 26], где детали обсуждаемой морфологии выявляются очень четко. Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ с похожей морфологией были получены и на других типах модифицированных катализаторов Циглера–Натта [27–29].

Использование насцентных реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ такого типа позволяет реализовать непрерывную технологию безрастворного твердофазного формования сверхвысокопрочных (разрывная прочность выше 2.5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон. Структура и термодинамические характеристики такого ПЭ описаны в работе [30].

Оказалось [31, 32], что успешное проведение всех основных стадий твердофазного формования реакторного порошка ПЭ (компактизация, монолитизация и последующая ориентационная вытяжка) решающим образом зависят от того, в какой степени структура исходного материала близка к структуре монокристалльных матов.

В данном случае мы снова имеем дело с ярким проявлением специфики формирования особых наноструктур в полимере и реализацией их нанореакторных особенностей.

Возможность изменения свойств полимерных материалов посредством введения в них нанораз-

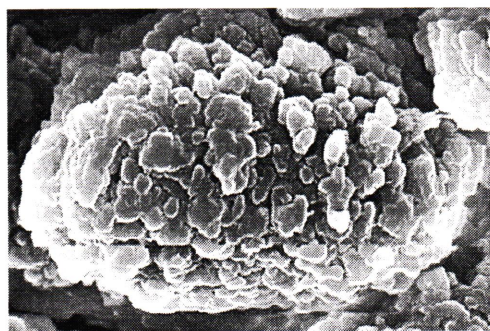


Рис. 5. Электронная микрофотография сверхвысокомолекулярного ПЭ со специальной морфологией кристаллов. Увеличение 5000.

мерных наполнителей в последние годы исследовали в ряде работ. Улучшение комплекса их физико-механических характеристик и изменение структуры достигали при введении в полимер, например ПП, добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц – аэросила, талька [33–35], причем для реализации требуемого эффекта необходимы лишь небольшие (до 1 мас. %) количества таких добавок.

Сам процесс введения в полимерную матрицу дисперсных частиц SiO_2 или каолина весьма непростой. Введение таких частиц методом смешивания всегда осложняется флокуляцией или слипанием частиц. Поэтому удобнее использовать прием формирования наночастиц SiO_2 непосредственно в матрице ПП методом гидролиза предварительно введенного в полимерную матрицу тетраалкоксисилана, как описано в работе [35]. Приведенные на рис. 6 и 7 кривые изменения ударной прочности и модульных характеристик показывают, что есть возможность регулировать характер наноструктурных и нанореакторных образований и соответственно прочностные свойства в ПП введением наноструктурных неорганических модификаторов. Аналогичный подход может быть реализован для ПЭ [36] и, вероятно, для других полиолефинов. Отметим, что механизм модифицирующего действия наноразмерных неорганических добавок в полимере в настоящее время остается все еще невыясненным.

Существенный научный интерес вызывают исследования по “инкорпорированию” или введению в однородную по химическому строению органическую полимерную матрицу кластеров неорганического полимера, что приводит к суще-

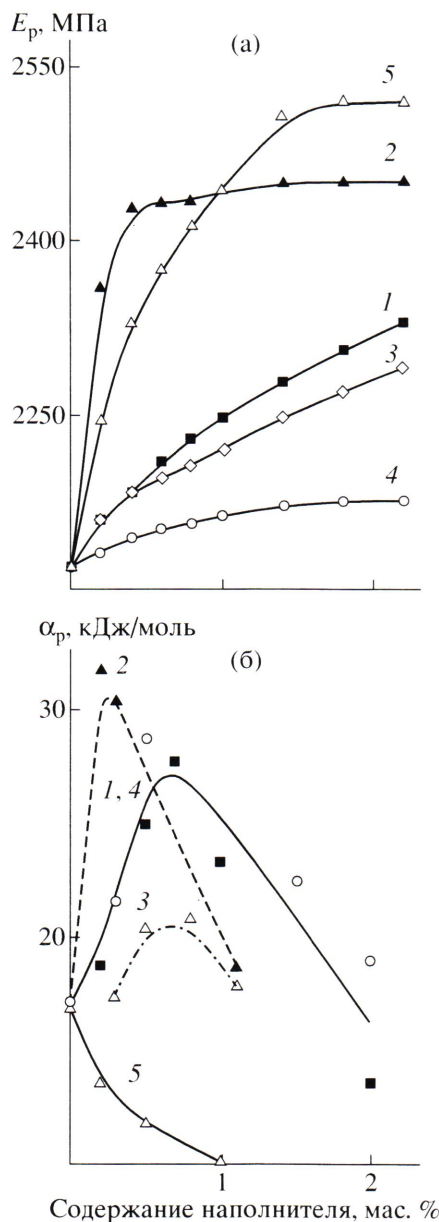


Рис. 6. Зависимости модуля упругости при растяжении E_p (а) и ударной вязкости α_p (б) от содержания наполнителя для нанокompозитов ПП с продуктами гидролиза. 1 – тетраметоксисилан, 2 – винилтриметоксисилан, 3 – диэтоксиметилсилилметилметакрилат, 4 – γ -аминопропилтриэтоксисилан, 5 – композиция ПП с тальком (средний размер частиц 3 мкм).

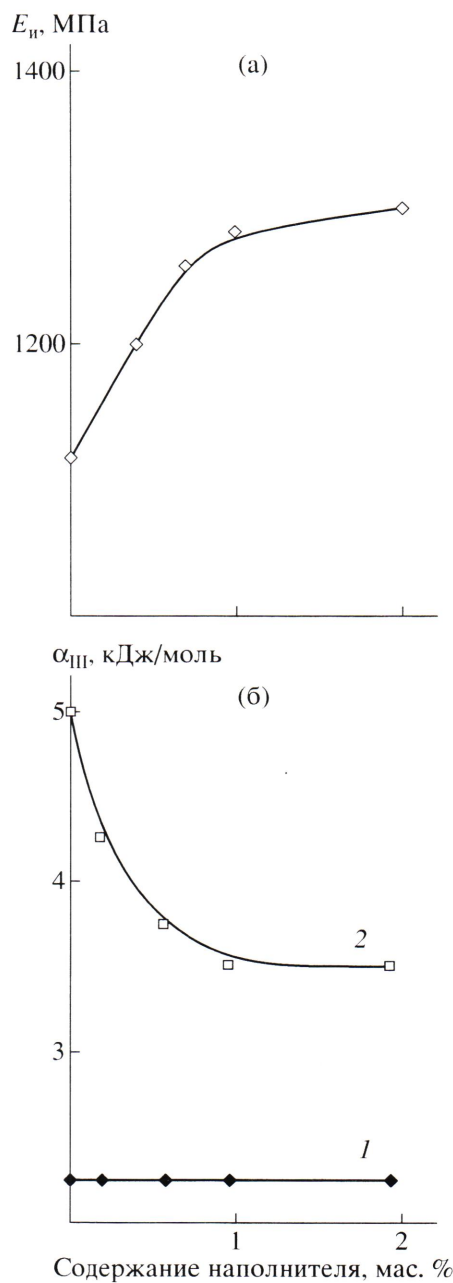


Рис. 7. Зависимости модуля упругости при изгибе E_n (а) и ударной вязкости по Шарпи α_{III} (б) от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов ПП с продуктами гидролиза тетраметоксисилана. $T = -20$ (1) и 23°C (2).

ственному изменению свойств модифицируемой полимерной матрицы и используется в ряде практических приложений. Такие исследования вылились в целое направление по синтезу органо-неорганических гибридных полимерных систем или гибридных нанокompозитов [16, 37].

Синтез органо-неорганических композитов, как показано ниже, может осуществляться и методом сополимеризации (методы смешения компонентов, в том числе и наноразмерных, для получения подобных материалов оказываются непригодны):

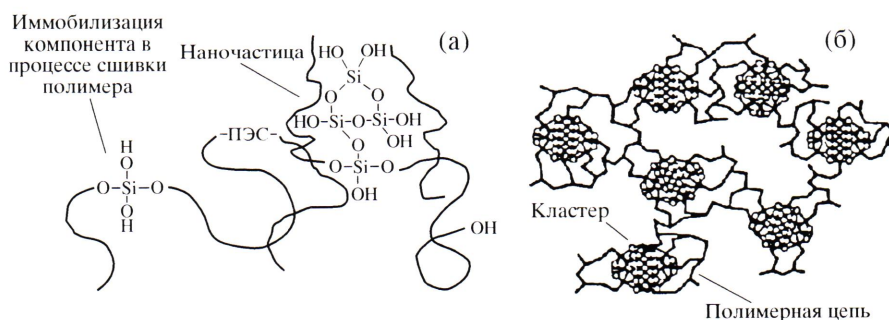
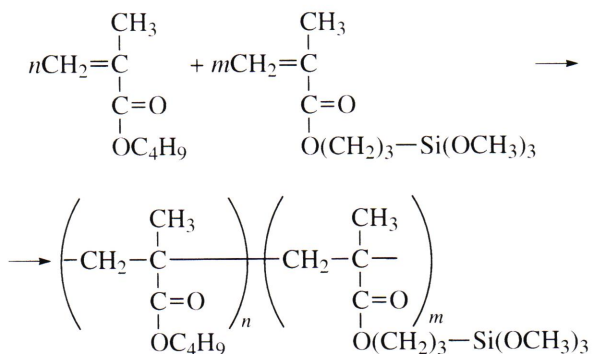
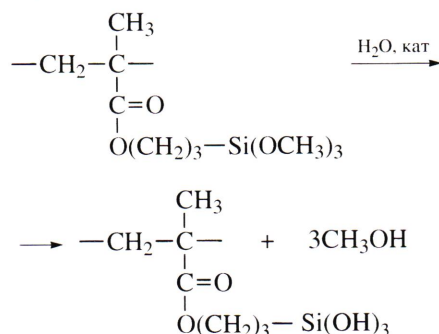


Рис. 8. Схема иммобилизации неорганического компонента в полимерной матрице (а) и схема структуры гибридного полимер-неорганического материала (б).



Далее проводится гидролиз алкоксисилановых групп полученного сополимера



и последующая конденсация силанольных групп с образованием наноразмерных структурированных участков полимерной системы. В итоге вся полимерная система превращается в органо-неорганический полимерный композиционный материал, как показано на рис. 8, где приведена схема иммобилизации наноструктурного поликонденсированного SiO_2 в полимерную матрицу методом сополимеризации в соответствии с приведенными выше реакциями.

Интересный подход к получению органо-неорганических полимерных композитов, в том числе наполненных, был разработан в серии работ, обобщенных в обзоре [38] и получивших название “полимеризационное наполнение”. Суть метода заключалась в поверхностной модификации дисперсных неорганических систем (аэросил, стекловолокно, углеродные материалы и другие)

путем создания на поверхности химически связанных через “анкерные” группы реакционноспособных иницирующих (перекисных) групп или мономерных групп (табл. 2). Такие системы позволили привить на поверхность неорганических систем, например стекловолокна или углеродных, тонкие слои полимера методом полимеризации из газовой или жидкой фазы (в зависимости от характера прививаемого мономера). Толщина полимерных слоев соответствует наноразмерам. На рис. 9 приведены электронно-микроскопические снимки стекловолокна, модифицированного нанослоями ПТФЭ. Полимер, армированный

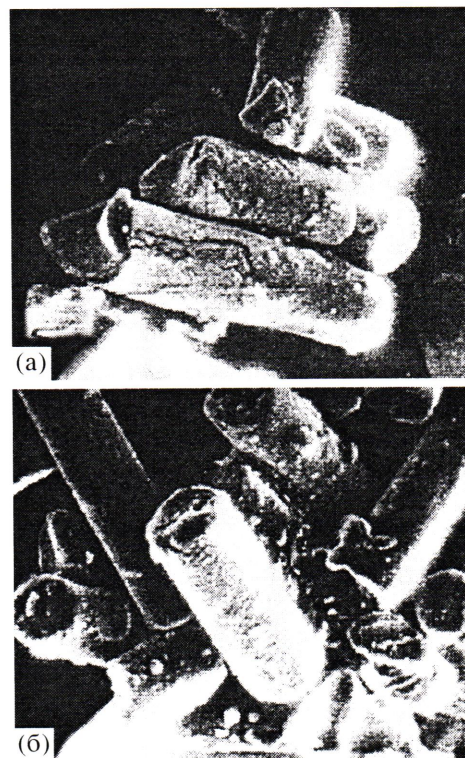
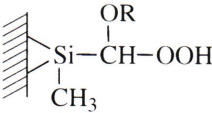
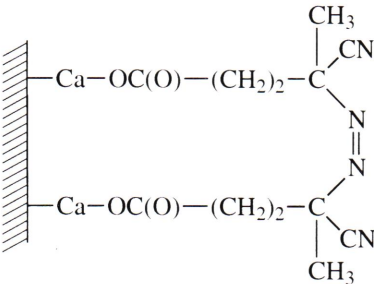
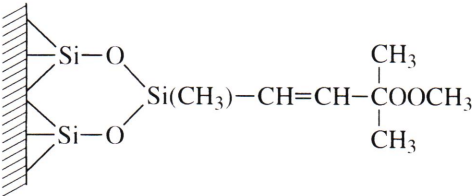
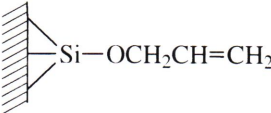
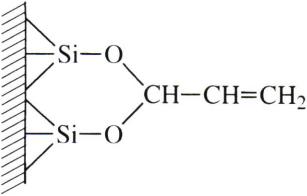


Рис. 9. Электронные микрофотографии стекловолокон с привитым ПТФЭ. Содержание ПТФЭ 6 (а) и 17% (б). Увеличение 1500.

Таблица 2. Наполнители с модифицированной поверхностью

Класс соединений	Химическая формула	Примеры соединений
Наполнители-инициаторы	 E-ROOR'	  
Наполнители-мономеры	 E-R=R'	  

стекловолокном, модифицированным таким способом, позволяет получать наполненную композицию, характеризующуюся повышенными прочностными и эксплуатационными параметрами за счет улучшения совместимости стекловолоконного наполнителя с нанослоем привитого ПТФЭ. Этот способ модификации дает возможность увеличить количество введенного наполнителя с улучшением эксплуатационных свойств композиции и удешевить полученный материал. Следует подчеркнуть, что кинетика сополимеризации на поверхности неорганических материалов имеет ряд особенностей [39–42]. Как показано нами в работе [41], полимеризационная способность виниловых мономеров в радикальных реакциях в зоне поверхности дисперсных неорганических наполнителей, как правило, снижается. При этом

существенную роль играет природа мономера и характер неорганической поверхности.

Вторая интересная особенность реакций привитой полимеризации связана с локальным распределением связанного инициатора или сомономера на твердой поверхности, к которой осуществляется прививка, что определяет поверхностную, а не объемную концентрацию указанных компонентов в системе. Это также сказывается на кинетических особенностях системы [39, 40, 42].

Рассмотренный выше вариант формирования на твердой неорганической поверхности привитых молекулярных полимерных слоев (или темплатных слоев) можно распространить и на полимерные системы. Нами показана возможность создания различных по природе привитых молекулярных по-

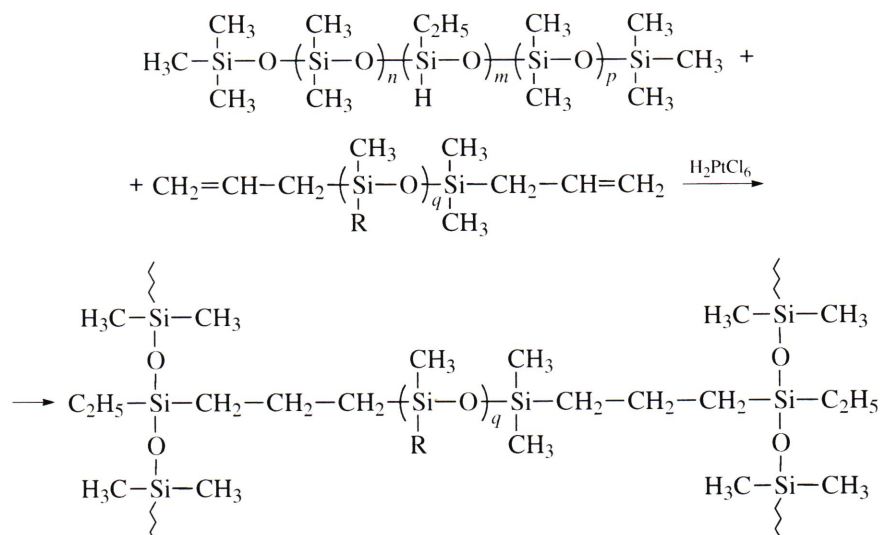
лимерных слоев на твердой полимерной поверхности различной природы по тому же механизму химической прививки иницирующих или мономерных групп. В работе [43] продемонстрирована возможность и выявлены особенности привитой полимеризации акриловой кислоты, инициированной с поверхности радиационно-окисленной фторопластовой матрицы. В дальнейшем мы изучали особенности формирования микрогетерогенной полимер-полимерной системы в зоне поверхности в процессе привитой полимеризации акриловой кислоты на полиэтиленовой и фторопластовой матрицах [44, 45].

Особый интерес представляет возможность получения гибридных органо-неорганических полимерных систем путем "инкорпорирования" в органическую полимерную фазу другого полимера, имеющего неорганическую природу, по типу

взаимопроникающих сеток или полимерных систем типа "сетка в сетке". Это новый вариант формирования структурированной полимер-полимерной гибридной системы наногетерогенного типа на основе несовместимых по характеру полимерных составляющих.

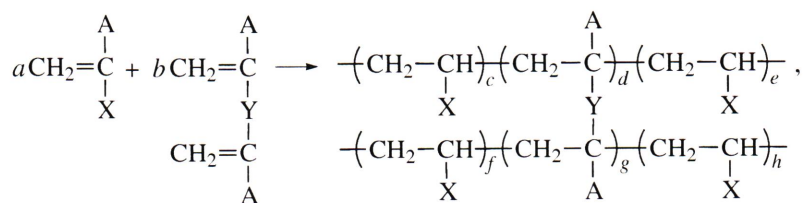
Нами недавно предложен и запатентован способ получения такой наноструктурированной гибридной полимерной системы типа "силоксановая сетка в сетке гидрофильного полимера" (или наоборот) [46]. Силоксановая сетка формируется при взаимодействии олигосилоксана с различными функциональными группами, а сетка гидрофильного полимера – радикальной сополимеризацией гидрофильных мономеров и сшивающегося сополимера по следующей схеме.

Синтез силоксановой сетки:



Здесь R = -CH₃ или -CH₂CH₂CF₃.

Синтез гидрофильной сетки:



где A = -H или -CH₃, Y =
= $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ (n = 1-3), X =
= $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $-\text{N}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$.

Такие гибридные системы представляют собой особые гидрогелевые полимерные композиции с интересными и практически важными свойствами, определяющимися их наномикрогетерогенным характером. Например, они с успехом могут быть использованы для получения нового варианта контактных офтальмологических линз длительного ношения [46, 47]. Характеристики

Таблица 3. Характеристики полимерных материалов для офтальмологических контактных линз

название*	Материал		Поверхностная обработка	Проницаемость по кислороду $D_k \times 10^{11}$, (см cm^3)/(см 2 с мм рт. ст.)	Равновесное содержание воды, мас. %	$D_B \times 10^9$, (г см)/(см 2 мин мм рт. ст.)	Угол смачивания, град	Разрывная прочность σ_p , МПа	Модуль упругости E , МПа	Удлинение при разрыве ε , %
	химический состав	тип								
Гиполан-2	Полимер гидроксиэтилметакрилат	Полимерный гидрогель	Отсутствует	10	38	7.7	30	0.3–0.4	–	110–120
Силикон	Полидиметилсилоксан	Сшитый полисилоксан	Отсутствует	500	0	1.4	80–90	1.3	–	200
Силиконгидрогель	Силикон + гидрогель (<i>n</i> -винилпирролидон + диметакриламид)	Взаимопроникающие сетки	Отсутствует	130–150	20–25	5.3	40–45	0.6–1.2	0.7	80–150
Lotrafilcon A	Силикон + гидрогель диметилакриламид	Блоксополимер	Плазменное окисление	140	24	–	50	–	1.2	–
Balafilcon A	Силикон + гидрогель гидроксиэтилметакрилат	Блоксополимер	Плазменное покрытие	110	35	–	55	–	1.2	–

* Изготовитель – “конкор” (шполан-2) Санкт-Петербургский филиал Института катализа Сибирского отделения РАН (силикон и силиконгидрогель), “Ciba Vision” (Швейцария) (Lotrafilcon A) и “Bausch and Lomb” (США) (Balafilcon A).

получаемых на основе этих гидрогелей офтальмологических линз длительного использования в сопоставлении с аналогичными решениями ведущих зарубежных фирм приведены в табл. 3. Учитывая высокий уровень параметров новых линз (оптическую прозрачность, бифазность и морфологию, высокие показатели гидрофильности и кислородопроницаемости), а также простоту технологии формования (без использования лазерных технологий), их можно рекомендовать для промышленного применения. Это еще один аргумент в пользу преимуществ наноструктурных (нанореакторных) полимерных систем.

Ряд методов получения особых гибридных нанокомпозиций, кратко рассмотренных в обзорах [14, 16] и также получивших развитие в последние годы, требует отдельного анализа и выходит за рамки данной статьи.

В целом рассмотренные примеры убедительно доказывают, что в полимерных системах понятия и принципы нанохимии и нанотехнологии могут существенно повысить эффективность использования полимерных систем, улучшить их свойства и эксплуатационные характеристики.

История исследования наноструктур в полимерных системах практически совпадает со всей долгой историей развития науки о полимерах как таковой. Однако ее современное состояние, значительно усиленное развитием самых современных экспериментальных и теоретических методов анализа структуры и свойств полимеров, включающих весь масштаб характерных размеров от единичной молекулы до макроразмерных объектов, в скором времени позволяет ожидать новых прорывных решений в области нанохимии и нанотехнологии полимерных систем. Наиболее важным и актуальным вопросом здесь представляется отработка возможностей передачи интересных и привлекательных для конечных применений материалов свойств, реализуемых в полимерных системах на уровне наноразмеров, на уровень макрохарактеристик и макросвойств материалов, что является необходимым условием для организации их реального масштабного производства.

В заключение можно отметить следующее.

Полимерные системы являются естественными наноструктурированными объектами. Наноструктуры различной степени сложности характерны как для аморфных, так и для полукристаллических и кристаллических систем.

Тип и характер наноструктур можно формировать и регулировать как на стадии синтеза поли-

мера, так и на стадиях формирования, модифицирования и переработки полимерных композиций.

Применение новых подходов и принципов нанохимии и нанотехнологии может существенно повысить эффективность практического использования полимерных систем, улучшить их свойства и эксплуатационные характеристики.

А.Н. Озерин выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта 05-03-33120а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 611.
2. Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 8. С. 715.
3. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. М.: Мир, 2002.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
6. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
7. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731.
8. Бланк В.Д. // Тр. VII Сессии международной школы повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова 2002. Т. 1. С. 5.
9. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41.
10. Дикий В.В., Каба Г.Я. // Успехи химии 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
11. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995.
12. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 899.
13. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60.
14. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
15. Озерин А.Н. // Тр. VII Сессии международной школы повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002. Т. 1. С. 185.
16. Чвалун С.Н. // Тр. VII Сессии международной школы повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002. Т. 2. С. 158.
17. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы Л.: Химия, 1968. С. 26.

18. Ужинова Л.Д., Палеев О.А., Платэ Н.А., Ричмонд Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1516.
19. А. с. 487089 СССР. 1975; 614115 СССР. 1978.
20. Ужинова Л.Д., Баулин А.А., Платэ Н.А., Иванчев С.С., Андреева И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 73.
21. Баулин А.А., Гольдман А.Я., Фрейдин А.Б., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 323.
22. А.с. 1776658 СССР. 1992.
23. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
24. Чвалун С.Н., Ширец В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 100.
25. Чвалун С.Н., Пошастенкова А.Б., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 109.
26. Пат. 2205845 Россия. 2003.
27. Uehara H., Nakae M., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A., Matsuura K. // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6127.
28. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
29. Sano A., Iwanami Y., Matsuura K., Yokoyama S., Kanamoto T. // Polymer. 2001. V. 42. № 13. P. 5859.
30. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92.
31. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
32. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Акоюн Е.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1766.
33. Mark J.E. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1992. V. 50. P. 273.
34. Feng Yang, Tuchun Ou, Zhongzhen Yu. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 355.
35. Иванчев С.С., Меш А.М., Reichelt N., Хайкин С.Я., Hesse A., Мякин С.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1996.
36. Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Федосеев М.С., Сизова М.Д., Владимиров Л.В., Сурков В.Д., Зеленецкий С.Н., Егорова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 815.
37. Wen J., Wilkes G.L. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1667.
38. Иванчев С.С., Дмитренко А.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
39. Иванчев С.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1368.
40. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 8. С. 700.
41. Дмитренко А.В., Демидова В.А., Сасс В.П., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 172.
42. Иванчев С.С., Ениколопан Н.С., Полозов Б.В., Дмитренко А.В., Демидова В.А., Крупник А.М., Литковец В.К. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2064.
43. Дмитренко А.В., Серушкин М.И., Меш А.М., Агнивцева Т.Г., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 60.
44. Дмитренко А.В., Меш А.М., Замыслов Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 542.
45. Дмитренко А.В., Меш А.М., Серушкин М.И., Пукшанский М.П., Агнивцева Т.Г., Корчагин А.Г., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 646.
46. Пат. 2269552 Россия. 2006.
47. Бойко Э.В., Власова Н.Л., Даниличев В.Ф., Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. // Глаз. 2004. № 39. С. 2.

Nanostructures in Polymer Systems

S. S. Ivanchev^a and A. N. Ozerin^b

^a Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

^b Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—General concepts concerning the formation, structure, and some properties of nanosized structural elements in polymers and polymeric materials are summarized from the standpoint of feasibility of formation of nanoparticles and nanoreactors in such systems and a practical use of advantages offered by these structures. The familiar concepts are complemented with the results obtained recently. Examples are given to illustrate the implementation of elements of nanotechnology based on the principles of creation of nanostructures in amorphous and crystalline polymers, copolymers, and molecular composites. Practicable methods for the preparation of polymeric nanostructures by controlled crystallization, microphase and nanophase separation of components, and their dispersion, as well as the formation of interfaces, are discussed.