

КРИВОШАПКИН ПАВЕЛ ВАСИЛЬЕВИЧ

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА И МИКРОВОЛОКОН ГИБРИДНОГО СОСТАВА В  
СИСТЕМЕ «ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ - ГИДРОКСИД АММОНИЯ - ФОРМАЛИН» ПО ЗОЛЬ-  
ГЕЛЬ СПОСОБУ

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории коллоидно-химического материаловедения Института химии Коми научного центра УрО РАН

Научный руководитель кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
ДУДКИН Борис Николаевич

Официальные оппоненты

Ведущая организация

Защита диссертации состоится " \_\_ " \_\_\_\_ 2007 г. в \_\_ часов на заседании диссертационного совета по адресу:

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Автореферат разослан «\_\_»\_\_ \_\_2007 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета

### **Актуальность работы**

В науке о материалах возникло и интенсивно развивается новое направление, получившее общее название «нанотехнологии», призванное решать задачи получения материалов с наноразмерными структурными элементами и изучения их строения и свойств. В мировом сообществе научные и технологические исследования в области нанотехнологий признаны приоритетными. В настоящее время на развитие научных исследований и технологическое внедрение разработок в данной области уделяется самое пристальное внимание, как со стороны государственных, так и коммерческих организаций.

Сохранение синтезированных исходных наночастиц, направленное формирование на их основе наноструктур или композитов с воспроизводимыми свойствами всегда вызывают трудности вследствие высокой поверхностной энергии наночастиц, приводящей к их повышенной реакционной способности и ярко выраженной тенденции к агрегации. Одним из способов решения данной проблемы является помещение частиц в подходящую матрицу, способную стабилизировать индивидуальную частицу в исходном состоянии.

Основой нанотехнологий являются результаты фундаментальных исследований в области химии и физики дисперсных систем, в частности, коллоидной химии. Золь-гель способ, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем, является одним из способов получения наноразмерных частиц, как структурных элементов наноматериалов. Данный подход позволяет не только получать частицы в пределах от единиц до десятков нм, но и регулировать их размеры. Разработка способа формирования в общей реакционной среде органической матрицы и золя неорганического компонента позволяет синтезировать методом *in situ* органо-неорганические нанокомпозиты, обладающие однородностью состава и синергизмом поведения компонентов.

Разработанный нами способ синтеза гибридного нанокомпозита, во-первых, решает проблему консервации индивидуальных наночастиц оксида алюминия на длительное (более двух лет) время и, во-вторых, получения коллоидных систем с воспроизводимыми характеристиками. Кроме того, при определенных условиях, в гелях, полученных с использованием синтезированного композита, за счет процесса самосборки наночастиц формируются наноструктуры, приводящие к самопроизвольному росту волокна органо-неорганического состава, обжигом которого получены наноразмерные волокна оксида алюминия.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН "Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикроструктурной структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов" (номер гос. регистрации 01.2.001027292) и была поддержана: грантами УрО РАН для молодых ученых в 2003 и 2006 годах; грантом Программ фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН в 2004 - 2006 годах.

**Цель работы** - синтезировать гибридный нанокомпозит, высоконаполненный наночастицами оксида алюминия, способный к диспергированию в воде с образованием

устойчивых к агрегации золь и гелей, и изучить состав, структуру и физико-химические свойства нанокompозита и продуктов, получаемых на его основе.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- разработать метод и провести в аммиачно-формальдегидном растворе синтез композита состава «параформальдегид – наночастицы оксида алюминия» с высоким содержанием частиц оксида;

- изучить состав и структуру синтезированного нанокompозита и, используя результаты комплекса физико – химических методов исследования, установить природу связи компонентов композита;

- исследовать причины и характер изменения свойств композита и дисперсных систем, полученных на его основе, в процессе хранения;

- рассмотреть последовательность физико-химических процессов, приводящих к самопроизвольному росту волокон гибридного состава, при хранении гелей.

### **Научная новизна**

Впервые, *in situ* методом синтезирован твердый, гибридный нанокompозит состава «параформальдегид – наночастицы оксида алюминия» с массовой долей наночастиц оксида алюминия  $\omega = 30$  %. Это позволяет, во-первых, сохранять наночастицы оксида без изменения их характеристик в течение длительного времени (более двух лет) и, во-вторых, внедрять наночастицы оксида в подходящее химическое и структурное окружение, сохраняя их первоначальные размеры.

Впервые установлено, что микрорасслаивание геля, возникающее в процессе его дегидратации, приводит к самопроизвольному росту микроволокон гибридного, органо-неорганического состава.

Впервые получено дискретное (штапельное) алюмооксидное нановолокно, формирующееся самосборкой наночастиц оксида в одномерные наноструктуры, при самопроизвольном росте волокон гибридного состава.

Установлено, что взаимодействие полимерной матрицы и наночастиц в синтезированном нанокompозите осуществляется посредством хемосорбции олигомерных форм органического компонента на поверхности наночастиц оксида, что приводит к формированию структурно-механического барьера, препятствующего процессу агрегации.

### **Практическая значимость работы**

Гибридный нанокompозит, содержащий до 30 % наночастиц оксида алюминия, представляет собой консервант наночастиц, позволяющий осуществлять длительное их хранение без изменения размера. Диспергирование композита в жидкой фазе позволяет получать золи оксида алюминия с воспроизводимыми свойствами, как в исследовательских лабораториях, так и в условиях производства.

Синтезированный гибридный композит может быть использован в производстве материалов на основе карбамидоформальдегидной смолы в целях снижения эмиссии свободного (избыточного) формальдегида в окружающую среду.

Термообработка волокна гибридного состава на воздухе приводит к получению алюмооксидного нановолокна; в условиях вакуума - алюмооксидного нановолокна, покрытого пленкой аморфного углерода, такие волокна могут быть успешно использованы для получения нанокomпозиционных материалов на основе полимеров с различными лиофильно-лиофобными свойствами, армирования керамических и металлических матриц.

Разработанный способ открывает возможность синтеза подобных гибридных композитов с наночастицами оксидов других металлов.

### **Защищаемые положения**

1. Методика синтеза и результаты изучения состава гибридного нанокomпозита, указывающие на присутствие в композите наночастиц оксида алюминия и целого ряда соединений, образующихся на основе формальдегида, включая твердый параформальдегид и его олигомерные формы, и соли аммония, присутствие которых обеспечивает свойство самопроизвольного диспергирования композита в воде.

2. Результаты изучения характера связи органического и неорганического компонентов нанокomпозита, полученные с использованием  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии, рентгенофазового и элементного анализов, изучения реологии, расчета параметров взаимодействия частиц в золях и гелях, полученных диспергированием синтезированного композита в воде, доказывают хемосорбцию олигомеров параформальдегида на поверхности частиц оксида по механизму конденсации.

3. Схема физико-химических процессов, протекающих в процессе дегидратации геля, полученного диспергированием композита в воде, в основу которой положен процесс микрорасслаивания геля, вызываемый нарушением баланса сил гидрофильно-гидрофобных взаимодействий в системе, что приводит к самопроизвольному росту микроволокна гибридного состава.

4. Результаты изучения влияния небольших добавок гибридного композита и микроволокон на свойства материалов на основе карбамидоформальдегидных и эпоксидных смол, выражающиеся в снижении содержания свободного формальдегида в смоле и значительном увеличении механической прочности наполненных эпоксидных смол.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: XI Коми Республиканская научная студенческая конференция «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2001); XII Коми Республиканская научная студенческая конференция «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2002); XIII Российская студенческая научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2003); VIII Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург 2003); V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2004); II международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург, 2004); Topical meeting of the european ceramic society «Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites» (Russia, Saint-Petersburg, 2004);

I Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005); V Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, 2006); Topical Meeting of the European Ceramic Society «Structural Chemistry Of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites» (Russia, Saint-Petersburg, 2006); VI Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006); Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы» (Москва, 2006); II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, 2007); III Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2007), VI Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2007). По теме диссертации опубликовано 26 работ, включая 3 статьи в рецензируемых российских журналах.

#### **Личный вклад автора**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2002 – 2007 гг. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при непосредственном его участии.

#### **Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (три главы), выводов, списка литературы (162 ссылки) и приложения. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 4 таблицы и 36 рисунков.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, определена цель и сформулированы задачи исследования, показана новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** работы проведен анализ литературных источников, посвященных общему состоянию исследований и разработок в области наноструктур. Учитывая специфику работы, литературный обзор включает в себя четыре части.

В первой части рассматриваются свойства и общие принципы получения и структурной организации наносистем. Вторая часть содержит сведения по физико-химическим закономерностям синтеза золь-гель оксида алюминия с наноразмерными частицами дисперсной фазы с использованием органических и неорганических прекурсоров. Рассмотрены факторы, влияющие на устойчивость золь-гель оксида алюминия. Третья часть содержит обзор работ по получению гибридных нанокомпозитов с использованием золь-гель состояния, темплатного

синтеза и процесса интеркаляции. Затронуты также работы по модификации поверхности наночастиц при формировании композитов и по рассмотрению характера связи компонентов в гибридных нанокомпозитах. Приведены примеры практического использования органо-неорганических нанокомпозитов. Четвертая часть посвящена способам получения поликристаллических микроволокон и армированию матриц микро- и субмикроразмерными волокнами.

**Во второй главе** указана квалификация химических реактивов, использованных в работе, приведены методики синтеза объектов исследования. Описана оригинальная методика *in-situ* синтеза гибридного нанокомпозита состава «формальдегид – наночастицы оксида алюминия – хлорид аммония». Методика получения гибридных волокон, как результат эволюции гибридного нанокомпозита, методика получения на их основе нановолокон чистого алюмооксидного состава. На рисунке 1 представлена схема получения нанокомпозита и продуктов на его основе. Методики получения органо-неорганических композитов на основе карабамид-формальдегидной смолы и эпоксидного полимера с использованием наночастиц и нановолокон.

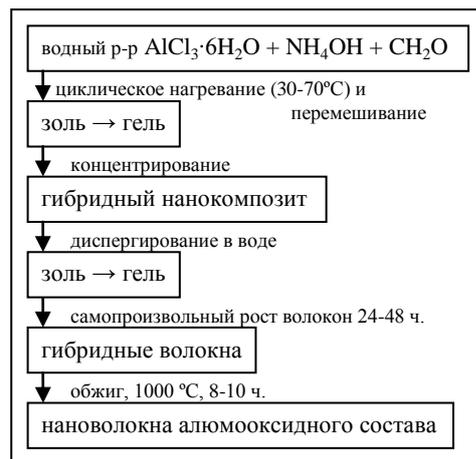
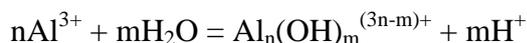


Рисунок 1 - Схема получения гибридного нанокомпозита и продуктов на его основе

Приведены методики: оценки размера частиц дисперсной фазы золя методом турбидиметрии (фотометр КФК - 3), методики выполнения реологических испытаний зелей и гелей оксида алюминия (капиллярный вискозиметр ВПЖ - 3, ротационный вискозиметр ВСН - 3, соответственно) и расчета погрешности полученных результатов. Кратко описаны методики записи: спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР (спектрометр TESLA BS 587A (80 МГц)), ИК спектроскопии (спектрометры IR-80 и MIR 8000), термогравиметрического и дифференциального термического анализа (дериватограф Q-1500 – D фирмы "Paulik"), рентгенофазового анализа (ДРОН – 3,0; излучение  $\text{CuK}\alpha$ ), методики подготовки и изучения образцов методами атомносиловой и сканирующей электронной микроскопии (ARIS - 3500, Burleigh Instruments и JSM – 6400, соответственно). В этой же главе описаны методики получения и изучения свойств проведения анализов композиционных материалов на основе карабамид-формальдегидной смолы по растворимости и определению содержания свободного формальдегида и методика выполнения измерений прочностных характеристик материалов на основе эпоксидных полимеров (разрывная машина ИР 5057 – 50).

**В третьей главе** обсуждаются состав, структура и свойства гибридного нанокомпозита.

В основе синтеза гибридного нанокompозита в присутствии гексаметилентетрамина лежит реакция гидролиза соли. Гидролиз хлорида алюминия при концентрациях более  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> протекает по следующей схеме:



конечной водорастворимой формой этого процесса является  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{24}]^{7+}$  [1].

На фоне процесса гидролиза одновременно протекают реакции взаимодействия органических соединений, присутствующих в системе, при этом, образующиеся частицы дисперсной фазы золя способствуют протеканию этих реакций. Используя результаты химического и рентгенофазового анализов состава конечного продукта, подкрепленные результатами <sup>13</sup>C ЯМР и ИК спектроскопии, можно составить общую схему реакций, приводящих к образованию гибридного нанокompозита.

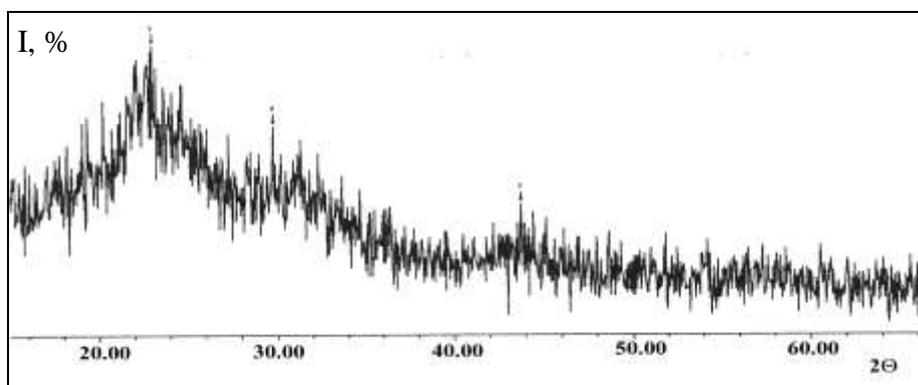


Рисунок 2 - Рентгенограмма органо-неорганического нанокompозита

На рисунке 2 приведена рентгенограмма синтезированного продукта, которая имеет вид типичный для слабо окристаллизованных веществ, к которым относятся полимеры и наноразмерные частицы неорганических веществ.

В области углов  $2\theta = 15 - 48^\circ$ , присутствуют гало. Форма и область проявления гало характерны как для органических полимеров, так и для рентгеноаморфной твердой фазы, что указывает на присутствие в образце твердых олигомерных форм параформальдегида и наноразмерных частиц дисперсной фазы золя. В результате концентрирования системы происходит уплотнение полиоксиметиленов в твердый продукт, представляющий собой смесь полиоксиметиленов, состоящих из 8 – 100 оксиметиленовых звеньев (параформальдегид), в которой распределены наночастицы оксида алюминия.

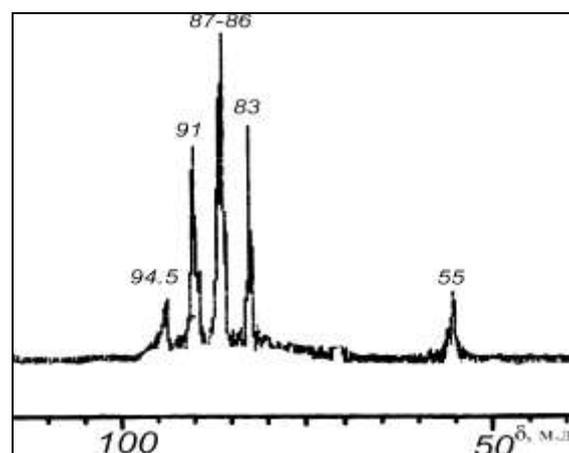


Рисунок 3 - Спектр <sup>13</sup>C ЯМР органо-неорганического нанокompозита

Расшифровка экспериментальных спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР (Рисунок 3) синтезированного продукта по химическим сдвигам сигналов позволяет установить присутствие параформальдегида, триоксана, диоксана, ацетала и метиленгликоля, и полиоксиметиленов - от димеров до гексамеров. ( $\delta = 91 - 87\text{м.д.}$ ,  $86\text{м.д.}$ ,  $94,5\text{м.д.}$ ,  $87 - 55\text{м.д.}$  и  $83\text{м.д.}$ , соответственно).

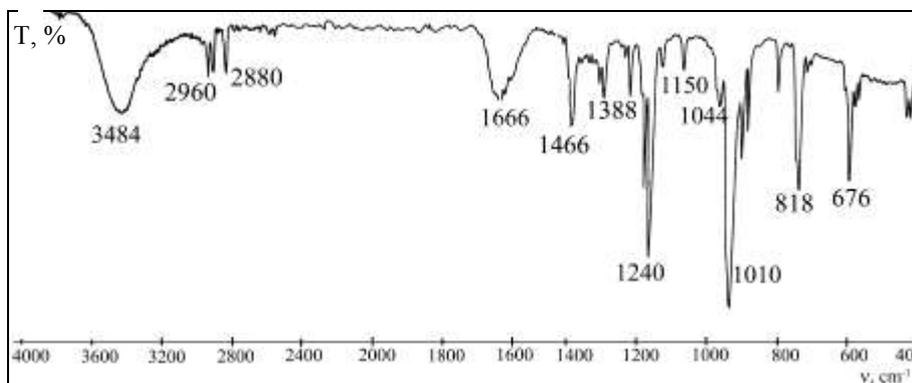


Рисунок 4 - ИК-спектр органо – неорганического нанокompозита

Расшифровка ИК спектра свежего синтезированного продукта (Рисунок 4) свидетельствует о присутствии параформальдегида, гексаметилентетрамина, воды, олигомерных форм формальдегида и хлорида аммония.

Массовая доля оксида алюминия в синтезированном композите по результатам количественного гравиметрического и комплексного термического анализов составляет 30%. Отгонка летучих компонентов композита при нагревании в условиях вакуума показала, что общие потери в массе образца составили  $\approx 50\%$ , из чего следует, что около 20 % остатка органической фазы прочно связаны с частицами оксида алюминия. Полученный результат свидетельствует о существовании достаточно прочной связи органической фазы и наночастиц оксида алюминия, образующейся в результате химического взаимодействия органической матрицы с наночастицами оксида.

Образование параформальдегида является следствием чувствительности карбонильной группы формальдегида к нуклеофильной атаке, в результате чего мономер полимеризуется в присутствии основного катализатора.

Потенциометрическое титрование золя с последующей обработкой полученных результатов по оригинальной компьютерной программе [2] позволило построить гистограмму величин значений рК кислотно-основных ОН - групп золя оксида алюминия (Рисунок 5). Площадь каждой полосы этой гистограммы равна вероятности того, что характеризующая данную группу величина рК лежит в интервале между рК и рК +  $\Delta\text{рК}$  (в

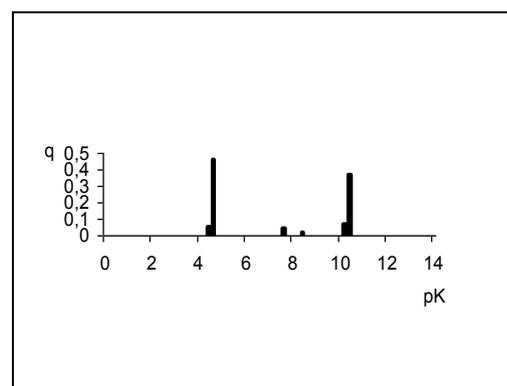


Рисунок 5 - рК - спектр золя гидратированного оксида алюминия

расчетах величина  $\Delta pK$  равна 0,2). Гистограмма содержит линии, отвечающие ОН - группам со слабо кислыми и отчетливо выраженными основными свойствами.

Высокая локальная концентрация основных групп на поверхности частиц оксида алюминия способна оказывать каталитическое действие на процесс полимеризации альдегида.

После длительного, более двух лет хранения, композит сохраняет способность к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием опалесцирующих золей с размерами частиц 5 – 10 нм, величина рН дисперсионной среды составляет 5,62. Золи при щелочном катализе легко переходят в гель состояние.

Обобщая полученные результаты, можно сказать следующее - разработана методика *in situ* синтеза твердого, водорастворимого, органо-неорганического композита с высоким содержанием наночастиц оксида алюминия, диспергирование которого в жидкой фазе позволяет получать золи и гели с регулируемой концентрацией дисперсной фазы.

Сделано предположение, что частицы оксида взаимодействуют с полимерной матрицей, образуя соединения псевдомицелярного типа (Рисунок 6).

Во второй части главы обсуждаются и сопоставляются результаты изучения реологии золей и гелей, полученных с использованием синтезированного нанокompозита и по общепринятой, традиционной методике, с целью установления влияния органического компонента на параметры и устойчивость полученных коллоидных систем.

На рисунке 7 представлены кривые концентрационной зависимости вязкости изучаемых золей и гелей. Для золя 1, полученного из композита, данная зависимость не линейна.

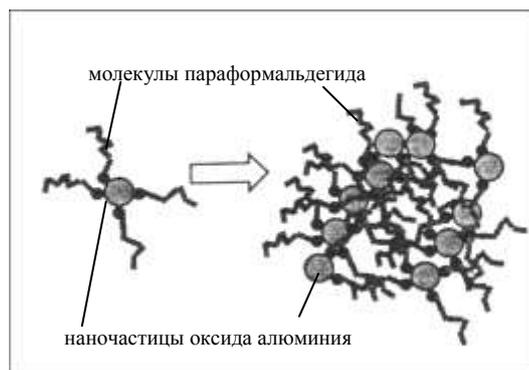
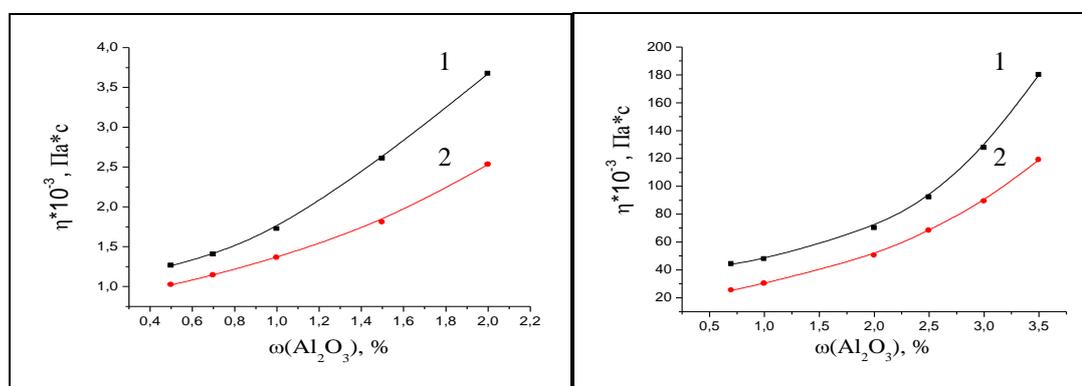


Рисунок 6 - Предполагаемая схема строения органо-неорганического нанокompозита



а

б

Рисунок 7 - Зависимость вязкости от концентрации дисперсной фазы золей (а) и гелей (б) (система получена: 1 – диспергированием гибридного нанокompозита, 2 – гидролизом хлорида алюминия)

В случае гелей обе полученные зависимости не линейны, и вязкость геля, полученного из композита, заметно выше вязкости геля сравнения. Это подтверждает различие в степени структурирования сопоставляемых систем, которое обусловлено вкладом органического компонента.

На рисунке 8 представлены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига в области, когда наблюдается пластическое течение геля, характерное для неньютоновских жидкостей. Такое реологическое поведение геля характерно для тиксотропных систем.

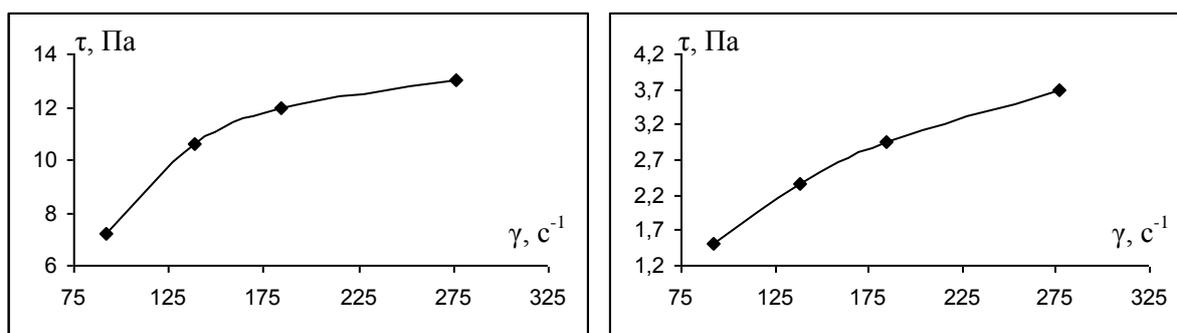


Рисунок 8 - Реологические кривые для гелей оксида алюминия (система получена:

1 – диспергированием гибридного нанокompозита, 2 – гидролизом хлорида алюминия)

На рисунке 9 показана зависимость числа тиксотропности (N) для изучаемых гелей от содержания оксида алюминия. Тиксотропность гелей, полученных из композита, выше, а расхождение кривых доказывает значительное влияние органического компонента на структурирование геля.

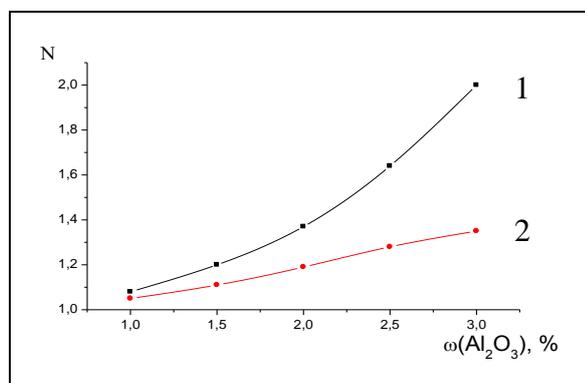


Рисунок 9 - Зависимость чисел

тиксотропности от концентрации

дисперсной фазы гелей (система получена:

1 – диспергированием гибридного нанокompозита, 2 – гидролизом хлорида алюминия)

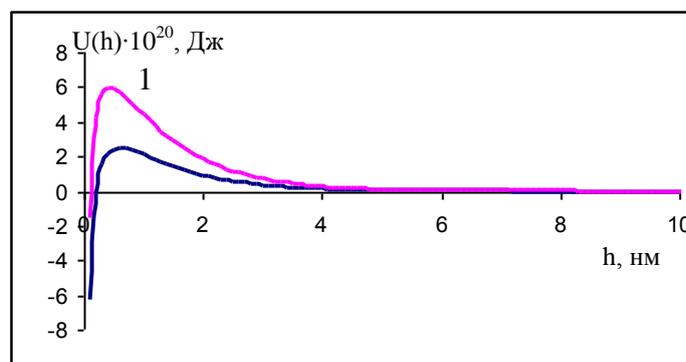


Рисунок 10 - Результаты компьютерного расчета

зависимостей энергии взаимодействия частиц от

кратчайшего расстояния  $h$  между поверхностями

(система получена: 1 – диспергированием гибридного нанокompозита, 2 – гидролизом хлорида алюминия)

Можно утверждать, что структура геля, полученного из композита, дополнительно укрепляется взаимодействием олигомеров параформальдегида с частицами оксида, так как

тиксотропность геля объясняется разрывом контактов, образующих его структуру, с последующим обратимым их восстановлением в период релаксации. Числа тиксотропности отражают вклад тех связей, за счет которых происходит образование структуры геля, следовательно, различие в их величине обусловлено вкладом органических молекул в структурирование геля.

Теоретический расчет энергии взаимодействия двух частиц от кратчайшего расстояния  $h$  между поверхностями двух частиц показал, что для системы, полученной диспергированием органо-неорганического нанокompозита, энергетический барьер коагуляции увеличивается более чем в 2 раза (Рисунок 10). Это отражает существование вклада структурного фактора в устойчивость органо-неорганических золей и гелей за счет адсорбции олигомеров формальдегида на поверхности частиц оксида.

Представленные в данном разделе результаты доказывают влияние органического компонента на реологические характеристики зелей и гелей, полученных из композита, выражающееся в усилении структурирования системы и повышении ее агрегативной устойчивости за счет создания структурно-механического барьера. Именно благодаря структурному фактору, достигается консервация наночастиц оксида алюминия без изменения их размеров в процессе длительного хранения композита.

**Четвертая глава** посвящена изучению процессов, протекающих в органо-неорганическом нанокompозите, приводящих к самопроизвольному росту гибридных микроволокон.

В процессе хранения геля органо-неорганического состава происходит его дегидратация, и наблюдается спонтанный рост нитевидных волокон.

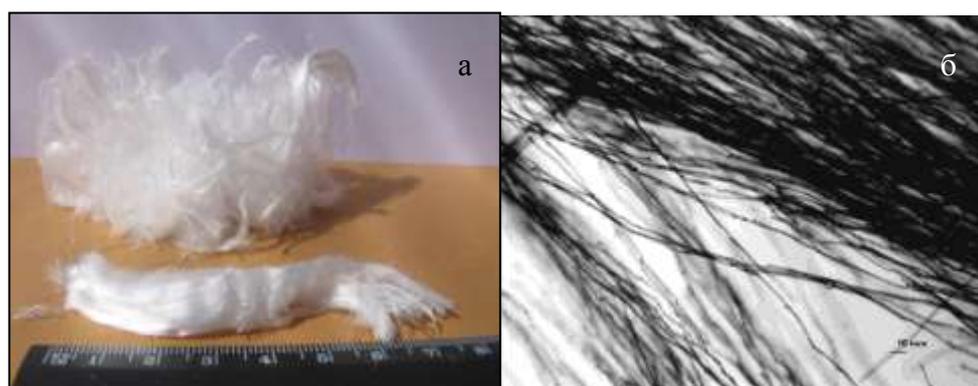


Рисунок 11 - а - фотография волокна; б - микрофотография волокна (оптическая микроскопия, проходящий свет,  $90^\circ$ )

Процесс роста волокна обусловлен возникновением и развитием в геле упорядоченных структур и характеризуется индукционным периодом от 10 до 12 часов. Рост волокон протекает в течение 24 – 36 часов. На рисунке 11 представлены фотографии «выросшего» волокна.

На рисунке 12 представлены атомно-силовые (АСМ) изображения поверхности гибридного волокна, полученные в контактном режиме (атомно-силовой микроскоп ARIS - 3500, Burleigh Instruments). Поперечный размер волокна составляет  $\sim 3$  мкм (Рис. 11а). Анализ микрофотографий позволяет сказать, что, во-первых, волокно состоит из небольших пластинчатых кристаллов, плотно упакованных по длине волокна, профиль поверхности волокна не содержит заметных выступов и впадин. Во-вторых, в «растущем» волокне возникают состояния, в которых реализуются два равноценных направления роста (Рис. 11б), такие состояния называют точками бифуркации.

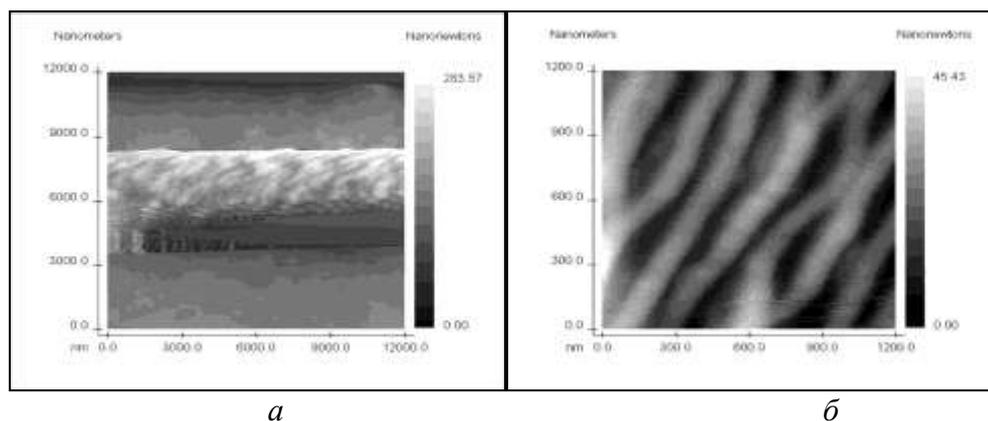


Рисунок 12 - Атомно-силовые изображения поверхности волокна органо-неорганического состава: а – отдельное волокно; б – характер роста волокон (АСМ, контактный режим).

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) «сырого» волокна, полученные на приборе JSM – 6400 в режиме вторичных электронов, представлены на рисунке 13 и согласуются с результатами АСМ. Волокна не имеют внутренних каналов и состоят из отдельных пластинчатых микрокристаллов, размеры которых определяют поперечный размер и профиль волокна. Поперечные размеры вдоль волокна составляют 2 - 3 мкм, а в точках разветвления увеличиваются и могут достигать 5 - 8 мкм.

По результатам термогравиметрического анализа волокно содержит: 1 – 2 % оксида алюминия, то есть волокно в процессе прокаливания теряет 98 - 99% массы.

Результаты элементного анализа сырого волокна, проведенного на С, Н, N, S, О - анализаторе EA - 1110 фирмы «CARLO ERBA» свидетельствуют, что основными компонентами волокна являются: азот – 26 %, водород – 10 %, углерод - 0,5 %, хлор – 18 %, остальное вода и кислород. Состав волокна указывает на его, преимущественно, азотную основу. Присутствие углерода в волокнах обусловлено сорбцией олигомерных форм параформальдегида частицами

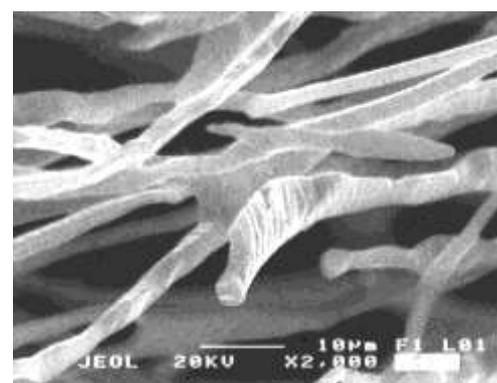
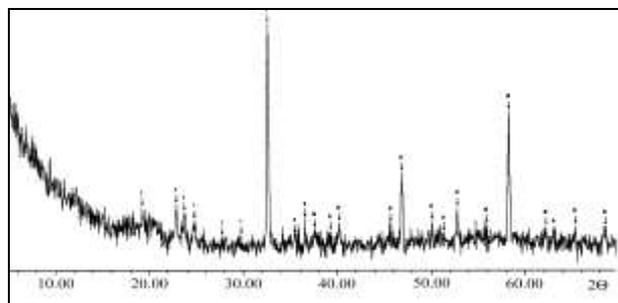
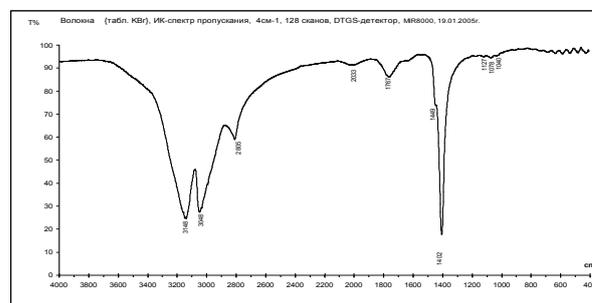


Рисунок 13 - Микрофотография гибридного волокна (СЭМ, режим вторичных электронов)

оксида в процессе синтеза золя. Вероятный механизм - хемосорбция олигомеров параформальдегида с конденсацией ОН - групп поверхности частиц оксида и альдегидной группы. Исходя из результатов анализа, количество адсорбированного параформальдегида не превышает емкости монослоя.



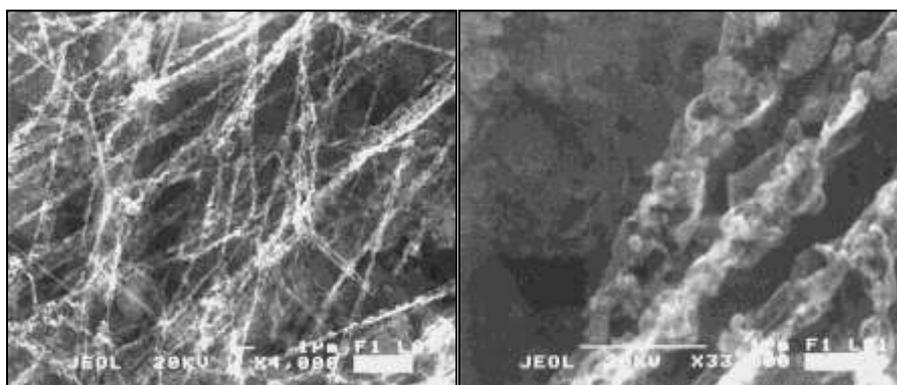
*Рисунок 14 - Рентгенограмма органо-неорганического волокна*



*Рисунок 15 - ИК спектр органо-неорганического волокна*

Результаты расшифровки рентгенограммы (Рисунок 14) свидетельствуют о присутствии в «сыром» волокне хлорида аммония. Проявление небольшого гало в области углов  $2\theta = 15 - 25^\circ$  указывает на присутствие в образце вещества с аморфной структурой. Подобные гало весьма характерны для рентгенограмм образцов полимеров. В анализируемом образце гало указывает на присутствие в волокне олигомеров параформальдегида. Дифрактограмма образца твердого параформальдегида в данной области углов дифракции содержит широкий, неразрешенный рефлекс.

Расшифровка ИК спектров волокон (Рисунок 15) свидетельствует о присутствии в образце хлорида аммония. Полосы в области  $1000 - 1150 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям эфирной связи С-О-С параформальдегида. Поскольку основным компонентом волокон является хлорид аммония, полосы, отвечающие колебаниям других компонентов, имеют малую интенсивность.



*Рисунок 16 - Микрофотография нановолокна алюмооксидного состава (СЭМ)*

Обжиг исходных волокон на воздухе при температурах 500, 700 и 1000 °С приводит к получению нановолокон алюмооксидного состава (Рисунок 16) с поперечными размерами от 50

до 250 нм по длине волокна, а обжиг в условиях вакуума - к получению волокон, покрытых пленкой углерода.

ИК спектр волокон алюмооксидного состава получен по оригинальной методике, включающей совместный помол порошка KBr и органо-неорганических волокон, с последующим прокаливанием полученной смеси. На спектре можно выделить полосы: 1184, 1036, 780, 604, 456  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для оксида алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  форме.

Спонтанный рост волокна более отвечает процессу сегрегации части компонентов системы на поверхность геля, который является термодинамически неравновесной, сложной по составу системой. Вещественные составы исходной системы и волокон идентичны, но соотношение вещественных компонентов в волокнах отличается как от состава исходной системы, так и от состава остатка геля.

Очевидно, что наблюдаемый при хранении геля на воздухе рост волокон обусловлен потерей воды – дегидратацией геля. Однако, в гидрогелях оксида алюминия, не содержащих формальдегид, процесс обезвоживания не приводит к росту волокон. Следовательно, дегидратация геля, содержащего параформальдегид, имеет специфический характер, который приводит к изменению структуры исходного геля, создавая условия роста волокна, не нарушая агрегативной и седиментационной устойчивости геля, как дисперсной системы. Частицы оксида в остатке геля сохраняют первоначальные размеры.

Образец геля, изолированный от окружающей среды сохраняет агрегативную и седиментационную устойчивость в течение нескольких месяцев без изменения первоначальных свойств. Устойчивость таких дисперсных систем определяется природой дисперсионной среды и совокупностью взаимодействий молекулярных форм и частиц дисперсной фазы. Такие взаимодействия могут осуществляться посредством ковалентных и водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса или проявления гидрофобно-гидрофильных эффектов.

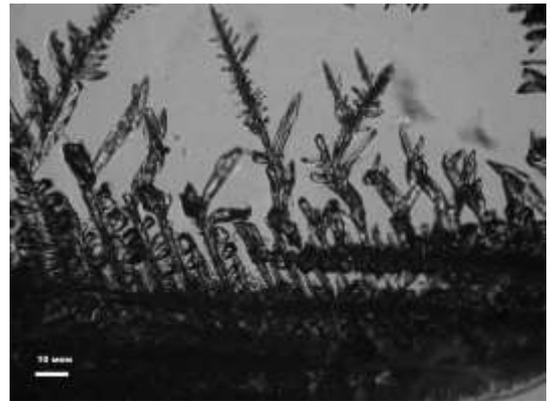
Гидрофобный эффект в водных растворах проявляется в ассоциации частиц и молекулярных форм вещества, обладающих гидрофобными свойствами, и приводит к их ограниченной растворимости в воде. Гидрофильность частиц приводит к возникновению сил отталкивания. Основной причиной возникновения данных эффектов рассматривается нарушение решетки водородных связей между молекулами воды. Для сильно разбавленных растворов электролитов проявление гидрофильных эффектов не противоречит теории ДЛФО. Совокупность гидрофильно-гидрофобных взаимодействий, в этом случае, формально учитывается теорией ДЛФО как структурная составляющая энергии взаимодействия частиц.

Структура гидрогелей оксидов металлов обычно формируется в виде системы рыхло упакованных и связанных (например, за счет сил Ван-дер-Ваальса) коагуляционными контактами агрегатов частиц с координационным числом  $n \leq 3$ . Дополнительная стабилизация

дисперсных систем может достигаться адсорбцией на поверхности частиц органических молекул (в нашем случае, олигомерных форм параформальдегида). Вместе с тем, присутствие параформальдегида в составе геля приводит к проявлению сил гидрофобного эффекта, и устойчивость геля достигается балансом сил взаимодействия всех компонентов, присутствующих в жидкой фазе. Ассоциация молекулярных форм формальдегида в жидкой фазе минимизирует эффект гидрофобности за счет снижения числа неполярных групп, контактирующих со средой.

В процессе дегидратации геля нарушается установившийся баланс сил, что приводит к расслаиванию геля в результате образования микрофаз (коацерватов) [3], в которых концентрируются компоненты с различным характером гидратации, и возникают условия для роста гибридного волокна.

Концентрирование хлорида аммония в микрофазах обусловлено отрицательной гидратацией иона аммония, что приводит к разрушению структуры водородных связей воды, отсутствие у хлорида аммония кристаллогидратов, также подтверждает гидрофобность иона аммония. Образование в отдельных областях геля пересыщенного по хлориду аммония раствора создает условия для роста микрорекристаллов в виде мелких, перистых, разветвленных дендритов, которые характерны для хлорида аммония (Рисунок 17). Дальнейшая дегидратация геля на воздухе приводит к периодическому росту кристаллов хлорида из коацерватов, обуславливая самопроизвольный рост нитевидных гибридных волокон.



*Рисунок 17 - Начальная стадия роста кристаллов хлорида аммония в процессе дегидратации геля (оптическая микроскопия, увеличение 90)*

Наночастицы оксида алюминия обладают гидрофобностью, обусловленной адсорбированными на поверхности олигомерами параформальдегида, и входят в состав растущих кристаллов хлорида аммония, играя роль зародышей роста. Наночастицы оксида представляют собой «ансамбль» - особое промежуточное состояние твердого вещества, обладающее значительным избытком поверхностной энергии, которая приводит к самопроизвольному образованию упорядоченных структур. Линейный рост волокна, по сути, отражает структуру, образованную наночастицами оксида. Результаты электронной микроскопии и элементного анализа гибридного волокна согласуются с таким предположением. Образование структур из наночастиц происходит по тем же законам, что и формирование кристалла из атомов или молекул, но наночастицы обладают

реальной поверхностью и границами, что хорошо видно на рисунке 15. Кристаллы хлорида аммония растут в автоколебательном режиме [4], следовательно, и рост волокна в процессе самосборки наночастиц в линейную структуру протекает в таком же режиме.

В качестве основного итога по данному разделу работы можно сказать следующее - гидрофобно-гидрофильные взаимодействия обуславливают процесс самоорганизации геля органо-неорганического состава, в результате чего наблюдается самопроизвольный рост нитевидных волокон гибридного состава, в процессе роста волокна происходит самосборка наночастиц в упорядоченные наноразмерные структуры, представляющие собой нановолокна алюмооксидного состава. Отметим, что задача получения субмикроразмерного алюмооксидного волокна сложна, актуальна и до сих пор не имеет удовлетворительного решения в производстве огнеупорных материалов. Возможно, найденный нами способ получения такого волокна может быть развит в производственную технологию. Попытки получить подобный эффект в гелях, полученных с использованием других солей или алкоксидов алюминия, не привели к желаемому результату.

**В пятой главе** обсуждается влияние небольших добавок наночастиц и нановолокон оксида алюминия на свойства материалов на основе карбамид-формальдегидных смол (КФС) и эпоксидных полимеров.

Таблица 1

*Свойства карбамид-формальдегидных смол (КФС), содержащих наночастицы и армированных нановолокнами оксида алюминия*

Образец	Массовая доля растворенных веществ	Массовая доля свободного формальдегида
	$\omega \pm \Delta, \%$	$\omega (\text{CH}_2\text{O}) \pm \Delta, \%$
КФС	$23,1 \pm 1,4$	$1,10 \pm 0,20$
КФС + нановолокна	$17,0 \pm 1,8$	$0,015 \pm 0,003$
КФС + наночастицы	$16,0 \pm 0,7$	$0,012 \pm 0,003$
КФС (промышленный образец)	-	0,1 - 0,5

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что смола, не содержащая наночастиц или нановолокон, имеет большую растворимость в воде. Растворимость полимера коррелирует с результатами определения содержания свободного формальдегида в образцах, которое составляет 1,1 % для смолы, не содержащей частиц оксида алюминия, 0,012 % и 0,015 % в случае присутствия наночастиц и нановолокон оксида алюминия, соответственно. Содержание свободного формальдегида в образцах КФС, содержащих частицы оксида алюминия, на два порядка ниже, чем в образцах КФС, и на порядок меньше величины для промышленного образца. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности использования наночастиц и нановолокон оксида алюминия с целью снижения уровня эмиссии свободного формальдегида из материалов на основе КФС.

В настоящее время интенсивно ведутся работы по улучшению физических и физико-механических свойств эпоксидных полимеров, которые используются в различных отраслях промышленности. Для образцов, содержащих наночастицы оксида алюминия, наблюдается увеличение предела прочности при изгибе на 28 %. Наночастицы и нановолокна оксида алюминия увеличивают модуль Юнга на 40 и 60 %, соответственно.

Прочность полимера определяется характером внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Гидроксильные группы поверхности наночастиц оксида алюминия химически взаимодействуют с полимерной матрицей, образуя химическую связь. Увеличение модуля Юнга, то есть упругости материала по отношению к деформирующему усилию, в присутствии нановолокна связано с участием волокна в перераспределении деформирующего усилия.

#### **Выводы:**

1. Методом *in situ* синтезирован твердый, органо-неорганический нанокомпозит, позволяющий сохранять наночастицы оксида без агрегации в течение длительного (более двух лет) времени; диспергирование композита в жидкой фазе приводит к получению золь или гелей с воспроизводимыми свойствами.
2. Результаты изучения реологии золь и гелей, полученных диспергированием композита в воде, и теоретический расчет параметров устойчивости данных систем показали, что агрегативная устойчивость коллоидных систем обусловлена структурным фактором, а устойчивость композита - образованием компонентами псевдо-мицелярных структур.
3. Установлено, что в процессе дегидратации геля нарушается баланс сил гидрофобно-гидрофильных взаимодействий компонентов, что приводит к микрорасслаиванию геля с образованием «коацерватов», областей самопроизвольного роста микроволокна органо-неорганического состава, рост которых сопровождается самосборкой наночастиц оксида в линейные наноструктуры.
4. Впервые с использованием золь-гель способа получено дискретное (штапельное) наноразмерное волокно чистого алюмооксидного состава.
5. Показано, что введение небольших добавок нановолокна и нанокомпозита гибридного состава в карбаминоформальдегидную смолу на два порядка снижает выделение формальдегида в окружающую среду; наполнение эпоксидной матрицы наночастицами оксида алюминия и наноразмерным алюмооксидным волокном значительно повышает прочность и модуль Юнга материала.

#### **Цитируемая литература:**

1. Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.З. Структурообразование в высокодисперсном гидратированном оксиде алюминия // ЖНХ. - 1995. - Т.40. - №2. - С. 234-237.

2. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. Использование рК-спектроскопии для изучения кислотно-основных свойств золь гидратированного оксида алюминия // Колл. журн. - 2004. - № 6. - С. 807 - 810.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. - 2000. – 672 с.
4. Gudgel K. A., Jackson K. A. // J. of Crystal Growth. - 2001. - №225. - С. 264 – 267.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Кривошапкин П.В. Органо-неорганические керамические материалы с наноразмерными твердофазными и полимерными структурными элементами // VIII Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. - Санкт-Петербург, 2003. – С.33 – 34.
2. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Лукша В.Г. Кучин А.В. Процессы самоорганизации гибридного нанокompозита и гелей, полученных при его диспергировании // V Всероссийская конференция "Керамика и композиционные материалы". - Сыктывкар, 2004. – С.170.
3. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Лукша В.Г. Гибридный нанокompозит состава наночастицы оксида алюминия – полимерная матрица // II Международная конференция "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". - Санкт-Петербург, 2004. – С.112.
4. Dudkin B.N., Krivoshapkin P.V., Luksha V.G. Hybrid nanocomposite including alumina and water-soluble polymeric matrix // Topical meeting of the european ceramic society "Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites". - Saint-Petersburg, 2004. – P. 87 – 88.
5. Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н. Получение алюмооксидного волокна из гибридного нанокompозиционного прекурсора // I Всероссийская школа-конференция "Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность". - Иваново, 2005. – С.72 - 73.
6. Дудкин Б. Н., Кривошапкин П. В., Лукша В. Г. Синтез наночастиц оксида алюминия в аммиачно-формальдегидной водной среде // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. – 68. – №1. - С.46 – 50.
7. Дудкин Б.Н., Мельничук С.В., Кривошапкин П.В. Использование золь-гель систем в получении керамического волокна оксидного состава // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №1. - С. 7 – 12.
8. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Влияние наночастиц оксида алюминия на свойства карбамидоформальдегидной смолы // Журнал прикладной химии. - 2006. - №9. - С.1538 - 1541.
9. Кривошапкин П.В. Волокна, полученные из гибридного нанокompозита // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2006. – С.100 – 102.

10. Dudkin B.N., Krivoshapkin P.V. Alumina Nanofibres – is the Result of Self-Organization of Hybrid Composite // Structural Chemistry Of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites. - Saint-Petersburg, 2006. - P.160.
11. Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В. Получение нановолокон алюмооксидного состава на основе органо-неорганического композита // XVI Российская студенческая научная конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Екатеринбург, 2006. – С.86.
12. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В. Дискретное нановолокно алюмооксидного состава. // V Всероссийская научно-практическая конференция "Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья". - Бийск, 2006. - С.52 - 55.
13. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В. Нанокompозит гибридного состава – прекурсор алюмооксидного нановолокна // VI Международная научная конференция "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". - Кисловодск, 2006. - С.353 - 354.
14. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Алюмооксидные нановолокна – результат самоорганизации гибридного нанокompозита // Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов "Индустрия наносистем и материалы". - Москва, 2006. - С.35.
15. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Керамический матричный композиционный материал, армированный алюмооксидным нановолокном // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007». – Новосибирск. – 2007. – С.144.
16. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В. Волокно гибридного состава – результат самоорганизации органо-неорганического нанокompозита // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007». – Новосибирск. – 2007. – С.145.
17. Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н., Зайнуллин Г.Г., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Влияние алюмооксидного нановолокна на свойства керамического матричного композиционного материала // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – Санкт-Петербург. – 2007. – С.137 – 138.
18. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В. Гибридные волокна – сырье для нановолокон гибридного состава // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – Санкт-Петербург. – 2007. – С.140 – 141.