

Нанокompозиты на основе диоксида титана и полиакрилатов

В.Ф. Матюшов, А.Л. Толстов, Е.В. Лебедев, С.В. Головань

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

В обзоре проанализированы достижения последних лет в области получения полимерных композитов (в том числе гибридных) на основе акрилатных полимеров и диоксида титана. Обобщены основные методы их получения, описаны свойства полученных материалов и возможные области их применения. Детально описаны методы поверхностной модификации диоксида титана, как базового условия для успешного получения материалов с заданными свойствами. Предложены основные направления работ в данной области для оптимизации методов получения систем полиакрилаты–диоксид титана.

Ключевые слова: полиакрилаты, диоксид титана, композиционные материалы, модификация, стабилизация.

Уникальные свойства диоксида титана (TiO_2), особенно на наноуровне, использованные для решения важных энергетических и экологических проблем вызвали в последнее время беспрецедентно большое количество научных работ по синтезу этого материала, исследованию его свойств и поиску путей практического применения. Важная роль в развитии этого направления, особенно в последнее десятилетие, принадлежит полимерным материалам. Можно отметить лишь некоторые основные функции, которые выполняют полимеры в химии TiO_2 : вспомогательные материалы в процессе синтеза частиц, дисперсий, пористых пленок, компонентов органо-неорганических гибридов и композиционных материалов и т.д.

Известен ряд фундаментальных работ, посвященных исследованиям TiO_2 [1, 2], в которых важная часть уделена и полимерам. Однако при этом отсутствуют результаты исследований по синтезу полимеров в присутствии TiO_2 , влиянию полимеров на синтез TiO_2 , обобщения по гибридным материалам и использованию полимеров в качестве субстратов. Рассмотрению данных вопросов посвящен настоящий обзор. Ввиду большого количества научных публикаций, в обзоре приведены лишь наиболее существенные результаты, отражающие направление развития исследований.

Пожалуй, наибольшее число публикаций по синтезу, исследованию структуры и свойств полимерных композитов на основе наноразмерного TiO_2 проведено на полимерах акрилатной природы. Интерес к этим полимерам обусловлен их ценными практическими свойствами и возможностью широкого использования в качестве оптических покрытий, переключателей, оптических клеев с высокими показателями преломления, контактных линз, световодов, сенсоров, в

нелинейной оптике.

Основными задачами при изготовлении нанокompозитов были получение материалов с необходимым контролируемым уровнем дисперсности компонентов и предотвращение агрегации наночастиц. Этим требованиям удовлетворяют разработанные методы химического формования композитов, при которых один из компонентов синтезируют в присутствии предварительно полученного другого компонента. В случае систем типа полиакрилат– TiO_2 используют два метода. Согласно первому методу, золь-гель синтез TiO_2 проводят из его прекурсоров в растворе полиакрилата, дисперсии или в виде полимерной пленки. По второму методу проводят полимеризацию полиакрилата в присутствии наноразмерного TiO_2 . В обоих вариантах для регулирования дисперсности и стабилизации образующегося композита предполагается образование сильных физических и химических связей между компонентами системы. Выбор метода получения определяется требованиями, которые предъявляются к конечному композиционному материалу.

Для исследования влияния содержания TiO_2 на микротвердость нанокompозита с акрилатной матрицей была проведена золь-гель реакция тетрабутоксититана (ТБТ) в растворе тройного сополимера метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА) и метакриловой кислоты (МА) в толуоле [3]. В данной типичной методике для стабилизации размера частиц TiO_2 использовали сильный комплексообразователь – ацетилацетон. Из дисперсий после ультразвуковой обработки получены пленки, в которых стабилизация осуществлялась за счет образования бидентатных хелатных связей между карбоксильными группами МА и поверхностью TiO_2 . Показано, что твердость

композита и температура стеклования T_c линейно возрастают с увеличением содержания TiO_2 .

Очевидно, что стабилизация образующихся наночастиц и предотвращение их агрегации играет важнейшую роль в этих системах. В работе [4] исследована адсорбция полиакриловой кислоты (ПАК) в водных суспензиях TiO_2 . Частицы имели форму, близкую к сферической, размер 20 ± 5 нм и характеризовались удельной поверхностью $48,82 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. Адсорбция ПАК на поверхности сопровождается образованием водородных связей и химическим взаимодействием карбоксильных групп ПАК с поверхностью TiO_2 и зависит от pH, концентрации полимера и его молекулярной массы. Толщина адсорбционного слоя увеличивается с ростом pH, увеличением концентрации и молекулярной массы полимера. Стабилизация суспензии наночастиц происходит за счет электростатического отталкивания одинаково заряженных частиц неорганического компонента. При этом стабилизация имеет место при количествах ПАК, соответствующих адсорбционному насыщению. Избыток ПАК приводит к флокуляции дисперсии. Высокомолекулярный полимер образует петли и хвосты на поверхности TiO_2 , дальнейший рост молекулярной массы ПАК приводит к флокуляции суспензии за счет мостиковой связи наночастиц длинными макромолекулами полимера. Механизм золь-гель процесса образования композита из тетраалкоксититана в присутствии ПАК исследован в работе [5]. Гибридный материал получали из смеси тетраизопропоксититана (ТИИПТ) в растворе ПАК в бутаноле. Гидролиз металлоорганического прекурсора осуществляли за счет воды, образующейся при этерификации карбоксильных групп полимера бутиловым спиртом. Выдерживая смесь при повышенной температуре, получали прозрачный раствор, содержащий стабилизированные частицы TiO_2 , не изменяющий прозрачность при комнатной температуре. На основе стабилизированной дисперсии получали гибридный материал, представляющий собой полупрозрачный гель. Причиной стабилизации частиц TiO_2 в данном случае также является адсорбция ПАК на поверхность TiO_2 с образованием хелатных связей, что создавало стерические препятствия к агрегации. Наряду с этим карбоксильные анионы на поверхности препятствуют агрегации за счет электростатических сил. Наличие хелатных связей подтверждено ИК-спектральными исследованиями. Анализ морфологии методом СЭМ показал, что размер гибридных агрегатов снижается с ростом соотношения ПАК/ TiO_2 . Предложена новая кинетическая модель золь-гель синтеза частичного хелата тетраалкоксититана и ПАК.

В процессах получения нанокompозитов полиакрилат- TiO_2 в качестве агента, связывающего фазы химическими связями, часто используют высокоактивные алкоксисиланы [6]. В полученных тройных нанокompозитах силоксановый компонент выполняет

ряд важных функций. Введение алкоксисилана в небольших количествах в титансодержащий прекурсор позволяет стабилизировать наночастицы и лучше диспергировать их в акрилатной матрице [7]. Образование полисилоксана на поверхности частиц TiO_2 предохраняет полимерную матрицу от возможной фотокаталитической деструкции. Из дисперсии наночастиц в растворе сополимера на основе ММА и 3-(триметоксисилил)пропил метакрилата (МСМА) в тетрагидрофуране (ТГФ) получены тройные нанокompозиты с размером неорганических частиц 60–70 нм хорошо диспергированные в полиметилметакрилате (ПММА). Методами экстракции и ИК-спектроскопии доказано образование химических связей между фазами. Полученный композит имеет повышенную прозрачность в видимой области спектра, непрозрачен для УФ-излучения и имеет повышенную термическую стабильность как в инертной атмосфере, так и на воздухе, что объясняется сильными межфазными взаимодействиями и возможной способностью наночастиц TiO_2 играть роль ловушек радикалов.

Для получения устойчивых прозрачных нанокompозитов гомогенную смесь неорганических прекурсоров или предварительно полученную дисперсию наночастиц вводят в смесь мономеров после ее частичной полимеризации, после чего завершают процесс полимеризации при повышенной температуре и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Данным методом получены нанокompозиты, перспективные для использования в нелинейной оптике [8]. Наночастицы получали гидролизом ТБТ в присутствии ацетилацетона, который использовали для улучшения поверхностных свойств наночастиц. Известно, что поверхностно-активные вещества могут не только способствовать монодисперсности наночастиц, но также и модифицировать их поверхность, что заключается в участии в образовании высоко реакционноспособных долгоживущих, так называемых, «иммобилизованных свободных радикалов». Химическое взаимодействие с участием «иммобилизованных свободных радикалов» вносит существенный вклад в нелинейные оптические свойства материала. Раствор преполимера получали полимеризацией ММА и МСМА в тетрагидрофуране. Критическим фактором в синтезе нанокompозита является контроль смешения двух фаз разной природы. Введение дисперсии TiO_2 осуществляли медленно при интенсивном перемешивании и, после выдерживания при повышенной температуре, получали прозрачную, стабильную при хранении систему. Данный раствор далее использовали для получения пленочных материалов, которые показали исключительно хорошую диспергируемость частиц в полимерной матрице и высокую прозрачность в видимой части спектра. Исследование нелинейных оптических свойств с помощью метода Z-scan показало незначительный двухфотонный коэффициент

абсорбции и нелинейный показатель преломления, измеренный с помощью импульсного (120 фс) источника при длине волны 800 нм, что свидетельствует о существенном потенциале полученных материалов для изготовления современных оптических приборов.

Известно, что ПММА является исключительно высококачественным оптическим материалом, однако его показатель преломления в видимой области достаточно низок ($n = 1,49$). В то же время показатель преломления TiO_2 составляет 2,45 (кристаллическая решетка анатаза) и 2,70 (рутил). Chen с сотрудниками [9, 10] синтезировали нанокompозит TiO_2 –ПММА используя золь-гель процесс и МСМА для образования межфазных химических связей. Были получены композитные пленки с широким диапазоном показателей преломления от 1,202 до 1,867. Дальнейшие исследования показали, что после термообработки при температуре 150 °C пленки были аморфными и характеризовались незначительным уровнем поликонденсации по Ti–O группам. Были предприняты попытки по стимулированию процесса поликонденсации в неорганической фазе и кристаллизации аморфного TiO_2 обработкой полученного композита водяным паром. В другом примере нанокompозит получали омылением ТИПТ в растворе метилового эфира этиленгликоля или в чистом этиленгликоле [11], после чего полученную смесь прекурсора добавляли по каплям в раствор преполимера на основе ММА и МСМА в ТГФ. Исследования показали, что обработка пленки нанокompозита водяным паром при температурах 110 и 150 °C приводит к более высокой степени кристалличности неорганической фазы, чем при стандартном прогреве при температуре 150 °C, при этом повышается и показатель преломления композита.

Аналогичная методика синтеза с введением предварительно синтезированного золь-гель методом наноразмерного компонента в преполимер ММА–МСМА была использована для получения тройного композита ПММА– ZrO_2 – TiO_2 [12]. В отличие от вариантов обработки поверхности TiO_2 (SiO_2), в данном случае наночастицы были распределены более гомогенно, так как реакционная способность алкоксипроизводных циркония намного выше аналогичных алкоксисиланов. Показано, что ковалентные связи образуются как между неорганическими компонентами, так и между ними и полимерной матрицей. Наночастицы равномерно распределены в ПММА матрице и их размер можно успешно контролировать.

Нанокompозиты с ковалентными связями между акрилатной матрицей и TiO_2 были получены на основе сополимера ММА и итаконового ангидрида [13]. Силоксановую составляющую вводили в сополимер путем взаимодействия с 3-аминопропилтриэтоксисиланом, функциональность которого позволяла химически связывать сополимер и неорганический

компонент (наночастицы).

В работе [14] предложен новый метод получения ПММА нанокompозитов суспензионной полимеризацией ММА в водной среде. При этом на предварительной стадии проводили омыление ТИПТ в спиртовом растворе водой в присутствии HCl как катализатора процесса. Полученный гомогенный продукт вводили при перемешивании в реакционную среду мономера. Различными методами анализа подтверждено образование нанокompозита с аморфными наночастицами TiO_2 .

В качестве связующего межфазного агента в работе [15] предложено использовать МА, которая может успешно играть роль модификатора поверхности частиц TiO_2 и вступать в реакцию полимеризации с ММА при образовании нанокompозита.

В работе [16] проведено сравнительное исследование композитов, полученных двумя разными методами: механическим смешением растворов предварительно полученных сополимеров на основе АК, ММА и БМА в бутилацетате и прозрачного золя TiO_2 (при использовании HCl и ацетилацетона, как катализатора и стабилизатора, соответственно) в этиловом спирте, а также *in-situ* полимеризацией мономеров в предварительно полученном золе TiO_2 . Данными методами получены композиты с компонентами, диспергированными на наноуровне. Шероховатость поверхности, модуль упругости, T_g , прочность, термическая стабильность и степень поглощения проходящего УФ-излучения возрастают с увеличением доли TiO_2 в системе. С увеличением количества АК уменьшается фазовое разделение, увеличивается плотность сшивки и улучшаются механические характеристики композитов. Смесевой метод дает возможность получать монодисперсные включения неорганического компонента (TiO_2) в полученных гибридах. *In-situ* полимеризация приводит к некоторой агрегации частиц TiO_2 и увеличению фазового разделения в нанокompозитах. Гибридные пленки, полученные смесевым методом, отличаются более ровной поверхностью, улучшенными физико-механическими свойствами, лучшей совместимостью фаз и более высокой плотностью сшивки.

Эффективным методом получения самых разнообразных изделий из полиакрилатов является фотоактивируемая полимеризация мономеров или олигомеров акрилатной природы. Данный метод был предложен и для получения гибридных нанокompозитов. Прозрачные полимерные пленки получали из смеси ТБТ, бутилакрилата, АК и триметилпропантриакрилата [17]. Вначале проводили регулируемый гидролиз ТБТ, а затем фотополимеризацию указанных мономеров. Показано наличие неорганических частиц с линейным размером 25,3–28,8 нм, однородно диспергированных в полимерной матрице. Увеличение содержания TiO_2 сопровождается ростом показателя

преломления композита и эффективности защиты от воздействия УФ-излучения. Полимерные покрытия на основе TiO_2 были получены радикальной фотополимеризацией полисилоксандиакрилата с последующей конденсацией алкоксититановых групп [18].

Интересным с точки зрения методологии получения гибридных материалов, содержащих TiO_2 , выглядит метод контролируемого золь-гель процесса при непосредственном участии функциональных групп полимеров, представленный в работе [19]. В предварительно полученной с помощью процесса фотополимеризации полимерной матрице на основе уретанакрилатных олигомеров, АК и МАА проводили золь-гель процесс синтеза химически связанного неорганического компонента (TiO_2). Показано, что наличие карбоксилатных групп в полимерной матрице способствует не только стабилизации и равномерному распределению образующихся частиц TiO_2 в объеме, но и влияет на их форму и размеры. Влияние различной функциональности полимерной матрицы также подробно обсуждается в работе [20]. Представленные результаты являются дополнительным подтверждением факта, что функциональность как исходных мономеров за счет их способности адсорбироваться на поверхности наночастиц TiO_2 , так и полимерной матрицы, функциональные группы которой формируют на поверхности частиц TiO_2 химические связи хелатной природы, играет одну из ключевых ролей в процессе синтеза TiO_2 -содержащих полимерных гибридов. Кроме того, химическое связывание неорганического компонента с полимерной матрицей и ее структура могут способствовать кристаллизации аморфного TiO_2 при существенно более мягких условиях.

Фотоиницируемая полимеризация ММА в водной среде в присутствии нанодисперсного TiO_2 досконально исследована в работе [21]. Использованы порошки TiO_2 марок Degussa P-25 (анатаз/рутил = 80/20 %, удельная поверхность $50 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, средний размер частиц 21 нм) и РА (анатаз, средний размер частиц 25 нм). Свободно радикальный механизм полимеризации был доказан ^1H -ЯМР спектроскопией; предложен механизм инициирования процесса полимеризации. При

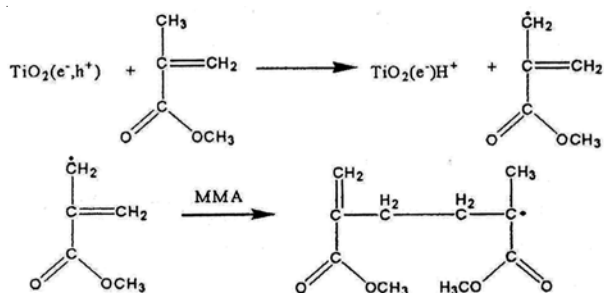
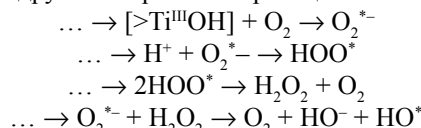


Рис. 1. Схема фотоиницированной полимеризации [21] метилметакрилата с участием TiO_2

УФ-облучении на поверхности TiO_2 образуются электроны на проводящем уровне и вакантные орбитали (дырки) на валентном уровне согласно схеме: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$.

Предпочтительное направление процесса включает элиминирование атома водорода от молекулы ММА по механизму, представленному на рис. 1. В то же время если из системы не удален кислород, то возможно и другое направление реакции:



Образующийся OH^* радикал высокоактивен и может инициировать радикальную полимеризацию ММА. Методом ЭПР авторами доказано образование радикалов данного типа в исследуемой системе. Термогравиметрический анализ показал возможность протекания реакции по последнему механизму. Также было обнаружено значительное повышение термостойкости ПММА в присутствии TiO_2 . Повышение T_c и термостабильности композита, полученного фотокаталитической полимеризацией ММА в присутствии наночастиц анатаза, подтверждено в работе [22]. Нанокристаллический TiO_2 получали в безводных условиях, после чего диспергировали в водной среде. Модификацию его поверхности проводили обработкой МА в качестве межфазного связующего агента. Фотокаталитическую полимеризацию ММА проводили при облучении реакционной смеси ксеноновой лампой в атмосфере азота. Композит ПММА- TiO_2 , полученный *in-situ* полимеризацией в присутствии функционализированного золя анатаза, дает лучшее распределение неорганических частиц в матрице ПММА.

Фотополимеризация диакрилатов под действием УФ и видимого света, инициированная TiO_2 , легированного атомами N и C, позволяют увеличить константу скорости реакции почти в два раза [23]. Отмечено [24], что добавка TiO_2 в УФ инициированную ненасыщенную систему со стандартным фотонициатором приводит к повышению степени полимеризации и улучшению характеристик получаемого материала.

Модификация поверхности наноразмерного TiO_2 преимущественно с образованием химических связей соединениями, способными в дальнейшем вступить в реакцию радикальной полимеризации, становится традиционным путем создания новых материалов с практически ценными свойствами. Интенсивные исследования в данной области проведены в работе [25]. Авторы исследовали хелатирующую способность ряда известных мономеров – МА, итаконового ангидрида, *изо*-евгенола, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты по отношению к органо-титановым прекурсорам и золям TiO_2 на их основе.

Полученные органомодифицированные пленки TiO_2 показали себя как высокоактивные промотеры адгезии. Результаты данной работы позволили выработать определенную концепцию получения стабилизированных зольей TiO_2 для последующего синтеза гибридных материалов.

Материалы с высоким показателем преломления и прозрачностью были получены следующим образом [26]. Синтез наночастиц $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ осуществляли двустадийно. Первоначально получали «ядра» кристаллического TiO_2 , после чего наносили слой аморфного ZrO_2 для подавления фотокаталитической активности TiO_2 и полученную дисперсию модифицированных наночастиц смешивали с фотополимеризуемой композицией. Стабилизация дисперсии обеспечивалась за счет образования на поверхности хелатных связей с АК и 2-(метакрилокси)-этилацетоацетатом. Компонентами фотополимеризуемой системы являлись метакриловый эфир этиленгликоля и диакрилат на основе димеркаптоэтилсульфида и акрилоилхлорида, способствующий повышению показателя преломления матрицы. В результате образуются прозрачные дисперсии со средним диаметром частиц 3–9 нм, пригодные для получения оптических покрытий, линз, адгезивов и др.

Модификация коллоидных частиц TiO_2 размером 4–5 нм монопальмитатом аскорбиновой кислоты, который является межфазным переносчиком частиц из воды в органическую фазу (толуол), позволила получать стабильные дисперсии частиц TiO_2 [27]. Полученные дисперсии были использованы при получении композитов радикальной полимеризацией MMA, иницируемой 2,2-азобисизобутиронитрилом. Были получены наноккомпозиты с повышенной термической стабильностью, в которых пальмитат аскорбиновой кислоты является также и пластификатором.

Поверхностная модификация наночастиц TiO_2 сополимером на основе октадецилакрилата, малеинового ангидрида и стирола проведена механическим измельчением TiO_2 в шаровой мельнице в присутствии раствора сополимера в стироле [28]. Полученные гибридные системы хорошо совмещаются с растворителем. Термогравиметрическим анализом оценена плотность реакционных OH групп на поверхности частиц, она составила $0,6 \text{ нм}^{-2}$. При мольном соотношении мономеров, равном 7/2/1 соответственно, полученный гибридный материал имеет наибольшую гидрофобность за счет высокой концентрации боковых октадецильных фрагментов в макроцепи сополимера.

Создание и интенсивное развитие новых методов полимеризации в химии полимеров дало толчок к их применению для поверхностной модификации TiO_2 с целью получения функциональных гибридных материалов. Создание гидрофильной оболочки на поверхности TiO_2 осуществлено прививкой на поверх-

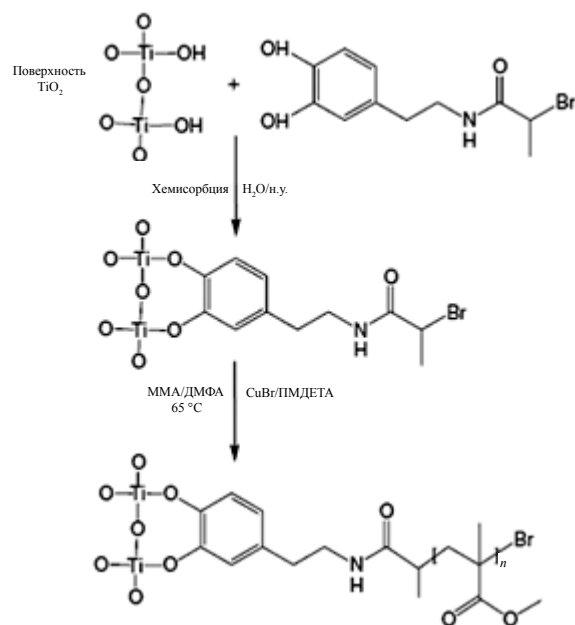


Рис. 2. Прививка инициатора на поверхность TiO_2 и полимеризация MMA с использованием ATRP процесса [30]

ность TiO_2 полиоксиэтиленметакрилата и полистиролсульфоокислоты с помощью одного из наиболее современных методов полимеризации – полимеризации с переносом атома (так называемый ATRP процесс) [29]. Количество привитого поверхностного слоя составило 10 %, при этом диспергируемость частиц в спиртовой среде значительно улучшилась.

В работе [30] сообщены результаты получения ПММА, модифицированного наноразмерным TiO_2 с использованием «биоинициатора», способного к сильной адсорбции на поверхности TiO_2 . Инициатор содержит остаток катехола для присоединения к неорганической составляющей и концевую Br-функцию для эффективной инициации контролируемого ATRP процесса, схема которого приведена на рис. 2. На частицах TiO_2 со средним размером 34 нм в водной среде был привит инициатор в количестве 6,8 %, после чего проведена привитая полимеризация MMA по механизму ATRP.

Модификация поверхности неорганических наполнителей с ковалентно присоединенными полимерными цепями минимизирует агломерацию частиц и усиливает взаимодействие между неорганическим нанонаполнителем и полимерной матрицей. Плотность прививки при такой модификации играет важную роль. При использовании метода прививки «к поверхности» наночастиц количество привитых макромолекул невелико, так как свободный объем, занятый каждой макромолекулой, действует как барьер для присоединения последующей (соседней) полимерной цепи. Проведение прививки «от поверхности» с инициатором, первоначально присоединенным

к поверхности наночастиц, позволяет легко диффундирующим молекулам мономера существенно увеличивать плотность прививки. Для прививки АК к поверхности TiO_2 в работе [31] был использован новый метод контролируемой полимеризации – полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (так называемый *RAFT* процесс), схема которого представлена на рис. 3 [32]. Процесс включает в себя следующие стадии: (I) инициация; (II) вырожденный радикальный обмен (по бимолекулярному типу), так называемое предстационарное состояние; (III) рост цепи и реинициация; (IV) стационарное состояние *RAFT* процесса и (V) обрыв цепи. Выбор *RAFT* агентов – 2-[(бутилтио)тиокарбонил]-тиопропионовой кислоты и 2-[(этокситио)тиокарбонил]-2-метилмалоната в данной работе обусловлен следующими причинами. Наличие карбоксильной (или сложноэфирной) группы способствует химическому связыванию *RAFT* агента с поверхностью наночастиц TiO_2 с образованием структур хелатного типа, а тиоэфирная группировка принимает участие в последующей полимеризации АК на поверхности TiO_2 по механизму *RAFT*. Результаты ИК-спектрального анализа доказывают образование химического взаимодействия между *RAFT* агентом и поверхностью наночастиц, а исследования с помощью гелепроникающей хроматографии подтвердили «живущий» характер полимеризации с участием *RAFT* агентов, привитых к поверхности TiO_2 . ТЭМ анализ полученных систем свидетельствует об образовании полимерного слоя на поверхности частиц TiO_2 , результатом чего является хорошее распределение наночастиц TiO_2 в ПАК матрице. Таким образом, авторы продемонстрировали широкие возможности применения современных методов «живущей» полимеризации для синтеза гибридных материалов с равномерным диспергированием наноразмерного наполнителя в матрице полимера.

Рассмотрим и несколько других подходов к получению гибридных материалов, содержащих TiO_2 . Модификация поверхности наночастиц TiO_2 плазменной полимеризацией АК проведена в работе [33]. Полученная на поверхности тонкая полимерная пленка толщиной 3–5 нм улучшает диспергируемость частиц в этиленгликоле. Наноккомпозит ПММА– TiO_2 получен прививкой полимера на поверхность частиц TiO_2 размером 40–60 нм путем ультразвукового диспергирования частиц в мономере с последующей полимеризацией системы при повышенной температуре [34]. Были получены наноккомпозиты с содержанием наноразмерного наполнителя 0,01; 0,05 и 0,10 %. Фотостабильность композитов существенно выше, чем у чистого ПММА. Потеря массы полимера после интенсивного УФ облучения в течение 300 ч составляет лишь 0,3 %, тогда как ПММА в данных условиях теряет до 30 % массы. Температура стеклования поли-

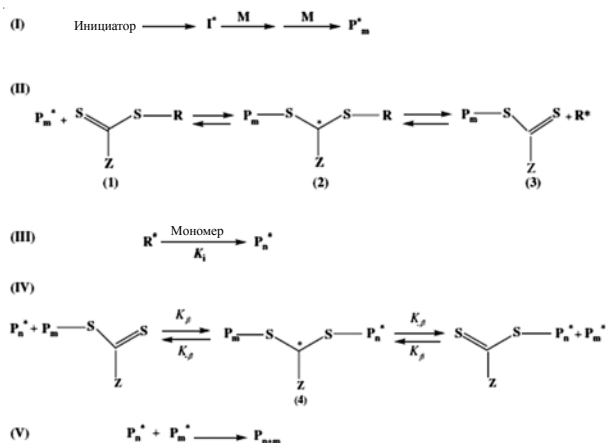


Рис. 3. Схема протекания *RAFT* процесса при модификации поверхности диоксида титана [32]

мера в наноккомпозите повышалась с 80 до 258 °С с одновременным улучшением термической стабильности материала.

Тройной сополимер ММА, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМ) и триэтиленгликоль диметакрилата использовали с целью создания гибридных пленок с высоким показателем преломления [35]. Пленки обладали высокой (более 90 %) оптической прозрачностью в видимой области спектра, высоким показателем преломления (до 1,65), повышенными термостабильностью и твердостью. Полимерные материалы с улучшенными оптическими характеристиками на основе ПММА и TiO_2 с активной добавкой ГЭМ получены в работе [36].

Из литературы известны другие варианты модификации поверхности TiO_2 для получения гибридных наноматериалов. Например, прививка производных бензофенона на поверхность наночастиц TiO_2 позволяет использовать их в качестве инициаторов фотополимеризационных процессов [37]. Использование фотокаталитической полимеризации ММА, где наночастицы немодифицированного TiO_2 играют роль инициатора [38], дало возможность получить наноккомпозиты ПММА– TiO_2 с равномерно диспергированным в полимерной матрице неорганическим компонентом. Установлено, что около 30 % мономерных единиц ПММА взаимодействуют с неорганической составляющей и образуют бидентатные комплексы с ионами Ti^{4+} на поверхности наночастиц TiO_2 . Прививка ПММА на поверхность TiO_2 с использованием γ -излучения дало возможность получить наноккомпозиты с интенсивной фиолетовой фотолуминесценцией с $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм [39]. Методом «обратных мицелл» были получены наноккомпозиты на основе TiO_2 и полиакрилатов [40]. Для акрилатных наноккомпозитов также был разработан электрохимический метод синтеза с предварительной стадией химической модификации поверхности TiO_2 [41].

Нельзя обойти вниманием и традиционные про-

мышленные методы получения полимерных систем – суспензионную [42, 43] и эмульсионную [44–47] полимеризации, использованные в данном случае с целью создания нанокomпозитов, содержащих TiO_2 . Псевдосуспензионная полимеризация ММА и стирола в присутствии TiO_2 с поверхностью, модифицированной МСМА [42], использовалась для получения полимерных нанокomпозитов, причем TiO_2 в данном примере выполнял две функции: неорганического нанонаполнителя и стабилизатора полимеризующейся системы в нестандартной реакционной среде (сверхкритический CO_2). Похожий метод синтеза ПММА– TiO_2 нанокomпозитов был описан в работе [43]. Полученные материалы характеризуются равномерным распределением неорганического компонента, повышенной термической стабильностью и высоким показателем преломления. Методом эмульсионной полимеризации были получены нанокomпозиты ПММА– TiO_2 [44] с химически связанными неорганическим компонентом и полимерной матрицей. Показано, что критическими факторами для получения композитов с улучшенными характеристиками являются выбор модификатора поверхности TiO_2 , соотношение ММА/ TiO_2 , концентрация эмульсификатора и инициатора полимеризации. Стабильность неорганической составляющей в полимерной матрице и в различных растворителях обеспечивается поверхностным слоем привитого ПММА. Получению модифицированных систем с «ядром» TiO_2 и химически связанным поверхностным слоем сополимера ММА, бутилакрилата и МА, синтезированного методом эмульсионной полимеризации, посвящены работы [45, 46]. Эффективность инкапсуляции неорганических частиц в данном случае достигает 80 %. Высокостабильные латексные системы полиакрилат– TiO_2 типа «ядро–оболочка» и размером частиц 150 нм были получены путем одновременного проведения эмульсионной полимеризации акриловых мономеров и гидролиза TiCl_4 [47]. Таким образом, применение стандартных процессов, освоенных химической промышленностью уже многие десятки лет, позволяет получать композиционные полимерные материалы на

основе акрилатных полимеров и TiO_2 .

Тем не менее, достоверных данных об эффективности использования полученных таким способом полимерных композитов, содержащих TiO_2 , до сих пор не получено. По нашему мнению, основной причиной их отсутствия является экономический аспект получения таких систем – использование дорогостоящих алкоксититановых прекурсоров нецелесообразно с промышленной точки зрения. С другой стороны, использование распространенного и дешевого TiCl_4 , как прекурсора TiO_2 , пока не позволяет получать композиционные системы с требуемыми свойствами из-за сложности контроля над процессом гидролиза, трудностей, связанных с удалением и высокой химической активностью побочных продуктов реакции (HCl и его производные). При этом методология поверхностной модификации полученного дисперсного TiO_2 в большинстве случаев сложности не вызывает и может быть успешно применена в промышленных процессах.

Подводя итог вышесказанному можно выделить следующие основные направления дальнейших экспериментальных исследований, связанных с оптимизацией процесса получения активного TiO_2 и полимерных композитов на его основе. Это разработка подходов контролируемого гидролиза TiCl_4 , эффективное удаление побочных продуктов синтеза TiO_2 , отработка принципов модификации поверхности TiO_2 в зависимости от типа используемого полимера и его функциональности и разработка оптимальной технологии получения полимерных композитов (в том числе гибридных систем) с равномерно диспергированным наноразмерным диоксидом титана в объеме полимерной матрицы. Работы в данном направлении позволят получить полимерные материалы, сочетающие в себе ряд уникальных свойств – оптических (высокая прозрачность в видимом диапазоне, УФ-абсорбция и высокий показатель преломления), каталитических (фотокатализ и фотохимическое окисление) со свойствами термо- и фотостабильности, а также ряд других не менее ценных свойств.

Литература

1. Anpo M. // Bull. Chem. Soc. Jpn.-2004.-77.-P. 1427-1442;
2. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev.-2007.-107.-P. 2891-2959.
3. Perrin F.X., Nguyen V., Vernet J.L. // Polymer.-2002.-43, N23.-P. 6159-6167.
4. Liufu S., Xiao H., Li Y. // J. Colloid Interface Sci.-2005.-281, N1.-P. 155-163.
5. Chen H.-J., Wang L., Chiu W.-Y., Don T.-M. // Ceram. Int.-2008.-34.-P. 467-477.
6. Zhang J., Luo S.C., Yui L.L. // J. Mater. Sci.-1997.-32.-P. 1469-1472.
7. Wang H., Xu P., Meng S., Zhong W., Du W., Du Q. // Polym. Degrad. Stab.-2006.-91, N7.-P. 1455-1461.
8. Sun X., Chen X., Fan G., Qu S. // Appl. Surf. Sci.-2010.-256, N8.-P. 2620-2625.
9. Chen W.C., Lee S.J., Lee L.H., Lin J.L. // J. Mater. Chem.-1999.-9.-P. 2999-3003.
10. Lee L.H., Chen W.C. // Chem. Mater.-2001.-13.-P. 1137-1142.
11. Yuwomo A.H., Liu B., Xue J., Wang J., Elim H.I., Ji W., Li Y., White T.J. // J. Mater. Chem.-2004.-14.-P. 2978-2987.

12. Wang Y., Zhang D., Shi L., Li L., Zhang J.//Mater. Chem. Phys.-2008.-**110**, N2-3.-P. 463-470.
13. Qin H.H., Dong J.H., Qiu K.Y., Wei Y.//J. Appl. Polym. Sci.-2000.-**78**, N10.-P. 1763-1768.
14. Ahmad S., Ahmad S., Agnihotry S.A.//Bull. Mater. Sci.-2007.-**30**, N1.-P. 31-35.
15. Khaled S.M., Sui R., Charpentier P.A., Rizkalla A.S.//Langmuir.-2007.-**23**, N7.-P. 3988-3995.
16. Xiong M., You B., Zhou S., Wu L.//Polymer.-2004.-**45**, N9.-P. 2967-2976.
17. Wan T., Wang Y.-C., Feng F.//J. Appl. Polym. Sci.-2006.-**102**, N6.-P. 5105-5112.
18. Sangermano M., Amerio E., Priola A., Di Gianni A., Voit B.//J. Appl. Polym. Sci.-2006.-**102**, N5.-P. 4659-4664.
19. Tolstov A.L., Matyushov V.F., Klymchuk D.O.//Express Polym. Lett.-2008.-**2**, N6.-P. 449-459.
20. Tolstov A., Matyushov V., Klymchuk D.//E-Polym.-2010.-123.-P. 1-13.
21. Dong C., Ni X.//J. Macromol. Sci. A.-2004.-**41**, N5.-P. 547-563.
22. Wang X.X., Wang H.T., Song X.M., Wang G.Q., Du Q.G., Chen Q.T.//Express Polym. Lett.-2010.-**4**, N6.-P. 373-381.
23. Damm C., Sakthivel S., Kisch H.//Z. Phys. Chem.-2006.-**220**, N4.-P. 477-486.
24. Luo X., Zha C., Luther-Davis B.//Opt. Mater.-2005.-**27**, N8.-P. 1461-1466.
25. Grubeck A., Grubeck U., Kiefer F., Posset U., Thull R.//Appl. Spectroscopy.-2000.-**54**, N3.-P. 390-395.
26. Nakayama N., Hayashi T.//Composites A.-2007.-**38**, N9.-P. 1996-2004.
27. Dcunuzoviz E., Jeremiz K., Nedeljkovic J.M.//Eur. Polym. J.-2007.-**43**, N9.-P. 3719-3726.
28. Heng Z., Chen H.//Appl. Surf. Sci.-2010.-256.-P. 1992-1995.
29. Park J.T., Koh J.H., Koh J.K., Kim J.H.//Appl. Surf. Sci.-2009.-**255**, N9.-P. 3739-3744.
30. Fan X., Lin L., Messersmith P.B.//Compos. Sci. Technol.-2006.-66.-P. 1198-1204.
31. Hojjati B., Sui R., Charpentier P.A.//Polymer.-2007.-48.-P. 5850-5858.
32. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C.//Macromol. Theor. Simul.-2002.-11.-P. 823-835.
33. Zhu F., Kong E.S.-W., Zhang J., Zhang Y.//Chem. Phys. Lett.-2006.-423.-P. 270-275.
34. Zan L., Liu Z., Fa W., Peng W.//Wuhan Univ. J. Natur. Sci.-2006.-**11**, N2.-P. 415-418.
35. Chiu W.-M., Yang C.-F., Chao Y.-H.//J. Appl. Polym. Sci.-2007.-103.-P. 2271-2280.
36. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y., Huang H.-Y., Yu Y.-H., Yin C.-H.//J. Appl. Polym. Sci.-2004.-**94**, N1.-P. 400-405.
37. Griep-Raming N., Karger M., Menzel H.//Langmuir.-2004.-**20**, N26.-P. 11811-11814.
38. Wang J., Ni X.//J. Appl. Polym. Sci.-2008.-**108**, N6.-P. 3552-3558.
39. Wang Z.G., Zu X.T., Xiang X., Yu H.J.//J. Nanopart. Res.-2006.-**8**, N 1.-P. 137-139.
40. Wan T., Feng F., Wang Y.-C.//Polym. Bull.-2006.-**56**, N4-5.-P. 413-426.
41. Hoshino K., Inui M., Kitamura T., Kokado H.//Electrochem. Solid-State Lett.-2000.-**3**, N9.-P. 426-428.
42. Matsuyama K., Mishima K.//J. Supercrit. Fluids.-2009.-**49**, N 2.-P. 256-264.
43. Inkyo M., Tokunaga Y., Tahara T., Iwaki T., Iskandar F., Hogan Jr C.J., Okuyama K.//Ind. Eng. Chem. Res.-2008.-**47**, N 8.-P. 2597-2604.
44. Yang M., Dan Y.//J. Appl. Polym. Sci.-2006.-**101**, N6.-P. 4056-4063.
45. Yu D.-G., An J.H., Bae J.Y., Lee Y.E., Ahn S.D., Kang S.-Y., Suh K.S.//J. Appl. Polym. Sci.-2004.-**92**, N5.-P. 2970-2975.
46. Yu D.-G., An J.H., Bae J.Y., Ahn S.D., Kang S.-Y., Suh K.S.//J. Appl. Polym. Sci.-2005.-**97**, N1.-P. 72-79.
47. Ai Z., Sun G., Zhou Q., Xie C.//J. Appl. Polym. Sci.-2006.-**102**, N2.-P. 1466-1470.

Поступила в редакцию 15 июля 2011 г.

Нанокompозити на основі діоксида титану і поліакрилатів

В.Ф. Матюшов, О.Л. Толстов, Є.В. Лебедєв, С.В. Головань

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Проаналізовано досягнення останніх років щодо отримання полімерних композитів (у тому числі гібридних) на основі акрилатних полімерів і діоксида титану. Узагальнено основні методи їх отримання, описано властивості отриманих матеріалів і вірогідні області їх застосування. Детально представлено методи поверхневої модифікації TiO_2 , як базової умови для успішного отримання матеріалів із заданими властивостями. Запропоновано основні напрями робіт у цій області для оптимізації методів створення систем поліакрилати/ TiO_2 .

Ключові слова: поліакрилати, діоксид титану, композиційні матеріали, модифікація, стабілізація.

Nanocomposites based on titanium dioxide and polyacrylics

V.F. Matyushov, A.L. Tolstov, E.V. Lebedev, S.V. Golovan'

Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Recent achievements in the field of preparation of polymer composites (including hybrids) based on acrylics and titanium dioxide have been overviewed and analyzed. The general methods of preparation of the composites, their properties and basic application areas were discussed. Surface modification techniques applied for dispersed TiO_2 as a key condition for preparation of the composites with defined properties have been detailed. During overview the basic directions of the investigations in the field of preparation of polyacrylics/ TiO_2 composites were stated for developing optimal technology processes.

Key words: polyacrylics, titanium dioxide, composite materials, modification, stabilization.