

Ф.У. Юнусов, К.А. Ахунджанов, Ж.К. Маматов, С.С. Негматов, О.А. Шпигун, Х.И. Акбаров

Поликремнеземные гибридные материалы, получаемые золь-гель методом, относятся к классу наноматериалов, получение которых возникло в последние годы с использованием знаний на стыке различных областей науки о полимерах, коллоидной химии, физикохимии ультрадисперсных систем. Для обозначения таких материалов в литературе чаще всего используют термины «гибридные наноконкомпозиты», «наногриды», «наноструктурные композиты». Характерной чертой наногридов является нанометровый размер их структурных элементов, а также расстояний между сетками и слоями, образованными полимерными органическими и неорганическими ингредиентами. Как правило, наногриды проявляют синергизм свойств исходных компонентов, что породило интерес к их практическому использованию. Высокая прозрачность полимеркремнеземных гибридных материалов обусловила разработку различных оптических материалов. Гибридные материалы используют в качестве носителей и катализаторов различных реакций, а также в качестве хроматографических носителей и мембран [1-2].

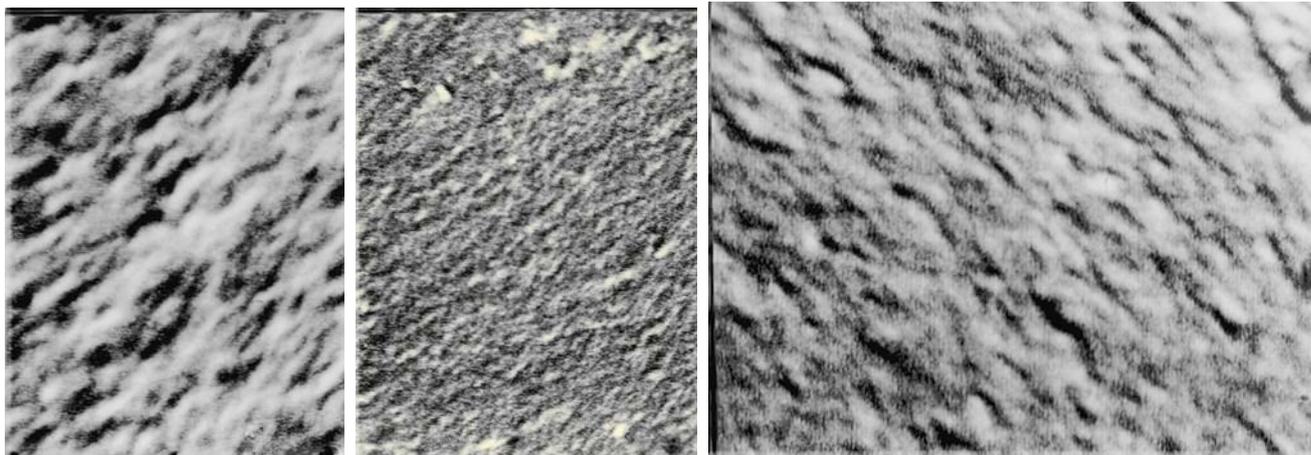
Систематическое исследование органически модифицированных силикатных материалов, синтезированных с использованием золь-гель процесса, начато в середине 80-х годов [3]. Эти материалы представляют интерес для использования в оптике, механике, ионoeлектронике, биологии и других областях науки и техники [4]. В последние годы изучение таких материалов, полученных через золь-гель процесс путем взаимодействия органических полимеров с тетраалкоксисиланами, стало распространенным благодаря простоте и эффективности подхода к разработке новых органо-неорганических сорбционных материалов с особыми свойствами. Основным преимуществом этого альтернативного пути является наделение неорганического материала специфическими свойствами, зависящими от выбранного органического компонента. Золь-гель процесс включает в себя реакцию гидролиза и последующую конденсацию алкокси- или гидроксисиланов [5]. Вначале, при гидролизе алкоксигрупп, образуются силанольные

группы Si-OH , а при конденсации по гидроксильным и алкоксильным группам получаются цепочки Si-O-Si . При дальнейшем гидролизе и конденсации образуется силоксановая сетка гидрогеля путем поперечного сшивания олигомеров.

В качестве прекурсоров чаще всего используют тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые формируют кремнеземную структуру («хозяин») вокруг допанта («гость») и тем самым создают специфическую клетку – ловушку. Образующаяся структура представляет собой пористую сетку с размерами пор 1-10 нм, подобную структуре цеолитов, с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 130-1260 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$, в зависимости от условий синтеза. Таким образом, при хорошо контролируемых условиях гидролиза (растворитель, катализатор, температура) и конденсации тетраалкоксисилана в присутствии полимера оказывается возможным получение материалов, в которых органические полимеры гомогенно включаются в трехмерную сетку кремнезема [6], образуя двухфазную систему. В проявлении физических и химических свойств этими системами важную роль играют как органическая, так и неорганическая фазы. Синергизм между двумя фазами можно объяснить исключительно влиянием размера доменов и свойств поверхности раздела [7]. Поэтому гибридные материалы разделяют на два различных класса в зависимости от природы взаимодействия на поверхности раздела между органической и неорганической фазами.

Целью данного исследования был синтез наноконпозиционного полиакрилонитрилкремнеземного материала одnoreакторным золь-гель методом. В котором наличие наноразмерного кремнезема в виде трехмерной сетке в полиакрилонитрильной матрице придает новые свойства синтезированному материалу.

Синтезированные гибридные наноконпозиционные материалы были изучены с помощью электронной микроскопии. Результаты представлены на рисунках 1-2. На изображении видна сплошная фаза, представляющая из себя полимер полиакрилонитрил (ПАН) и дисперсные частицы кремнезема, распределённого по всему объёму материала. Размер частиц колеблется от 10 нм до



а

б

в

а – при соотношении ПАН:ТЭОС 1:2;
 б - при соотношении ПАН:ТЭОС 1:3; в
 – при соотношении ПАН:ТЭОС 1:4,5

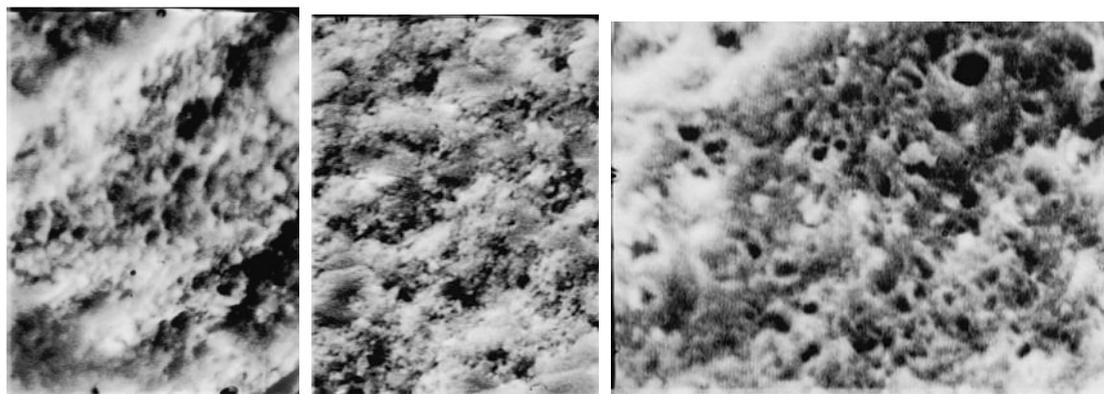
Рис. 1. Микроизображения, полученные на электронном микроскопе РЭМ, синтезированных полиакрилонитрилкремнеземных наноконпозиционных материалов при различных соотношениях ПАН:ТЭОС в отсутствие глицерина (увеличение x1000)

нескольких микрометров. Согласно другим источникам кремнеземные частицы представляют фрактальную структуру, первичные частицы с малым размером агрегируя образуют более крупные частицы малиноподобной структуры [8-9]. Эти малиноподобные структуры взаимодействуя друг с другом образуют трехмерную сетку пронизывая равномерно вес полимерный наноконпозиционный материал формируя единый гигантский кластер. Кроме того, материал получается пористый после удаления растворителя и темплата. На изображениях можно заметить белые участки, отвечающие за кремнезем, количество этих участков увеличивается с увеличением количества взятого прекурсора кремнезёма ТЭОС. Так на изображении 1в мы видим, что белые участки покрывают большую площадь чем предыдущие, местами почти сливаясь. Это связано с тем что увеличение количества

ТЭОС приводит к увеличению количества образующихся золевых частиц кремнезёма в процессе гидролиза и

Другая морфологическая картина получается если в процессе синтеза добавляется темплат. На рисунке 2 представлены образцы наноконпозиционного материала, в которых добавлялся в качестве темплата глицерин, здесь можно заметить множество круглых отверстий, представляющие собой поры иерархической структуры, пронизывающие весь объём материала. Поры в наноконпозиционном материале вносят основной вклад в удельную поверхность материала, а удельная поверхность в свою очередь является важным фактором при производстве многих материалов, например, сорбентов, катализаторов и т.д. На рисунке 2в мы видим, что количество круглых черных отверстий значительно больше чем в предыдущих изображениях (рисунок 2а,б) и это связано с тем что в процессе синтеза было использовано большее количество темплата глицерина. Темплат как известно удаляется после синтеза и формирования геля, оставляя вместо себя поры. Из этого можно сделать вывод что, используя глицерин в качестве темплата мы при необходимости можем контролировать количество пор, а значить и удельную поверхность синтезированного полиакрилонитрилкремнеземного наноконпозиционного материала.

конденсации ТЭОС, частицы контактируя между собой приводят к увеличению кремнезёмной фазы, которая хорошо прослеживается на рисунке 1(а, б, в).



а б в а – при
 мольном соотношении ТЭОС:Глицерин 1:0,65; б - при мольном соотношении ТЭОС:Глицерин 1:1,14; в – при мольном соотношении ТЭОС:Глицерин 1:1,71

Рис. 2. Микроизображения, полученные на электронном микроскопе РЭМ, синтезированных полиакрилонитрилкремнеземных нанокomпозиционных материалов в присутствии глицерина (увеличение x1500)

Список литературы

1. Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova. History of sol-gel science and technology (review) // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 2008, 181-192.
2. Jung-Pil Lee, Sinho Choi and Soojin Park. Preparation of silica nanospheres and porous polymer membranes with controlled morphologies via nanophase separation // Nanoscale Research Letters 2012, 7:440.
3. Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. Золь-гель технологии, нанодисперсный кремнезем. // М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, 328 с.
4. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // Mater. Horiz., 2016, 3, 91-112.
5. S.V. Cipriotti, R. Tuffi, A. Dell'Era, F. Dal Poggetto, F. Bollino. Thermal Behavior and Structural Study of SiO₂/Poly(ε-caprolactone) Hybrids Synthesized via Sol-Gel Method // Materials, 2018, 11(2), 275.
6. Schaefer, D. W., Chen, C. Structure Optimization in Colloidal Reinforcing Fillers: Precipitated Silica // Rubber Chem. Technol. - 2002. - V. 75. - P.773-793.
12. Schmidt H. Sol-gel derived nanoparticles as inorganic phases polymer-type matrices // Macromol.Symp. - 2000. - V. 159. - P.43-55.
7. Zhong Sh., Li Ch., Xiao X. Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports // J. Membrane Sci. - 2002. - V.199. - P.53-58.
8. Kabulov B.D., Akhundzhanov K.A. Yunusov F.U., Shpigun O.A., Negmatov S.S. The fractal structure of nanocomposition polymer-silica sorbents for chromatography. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007, Vol. 81, No 3. pp. 354-356
9. R. Rodríguez, G. Rojas, M. Estevez, S. Vargas. Fractal Characterization of Silica Sol Prepared by the Sol-Gel Method: From the Sol Formation to the Flocculation Process // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002, Vol 23, № 2. pp. 99-105.

**ЭЛЕКТРОН МИКРОСКОП ЁРДАМИДА НАНОКОМПОЗИЦИОН
 ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛКРЕМНЕЗЕМ МАТЕРИАЛНИ ЁРГАНИШ
 Ф.У. Юнусов, К.А. Ахунджанов, Ж.К. Маматов, С.С. Негматов, О.А. Шпигун,
 Х.И. Акбаров**

Калитли сўзлар: нанокomпозицион, золь-гель, полиакрилонитрил. кремнезем, темплат, электрон микроскопия

Золь-гель методи ёрдамида тетраэтоксисилан, полиакрилонитрил ва глицерина асосида синтез қилинган нанокomпозицион полиакрилонитрилкремнезем материални растр электрон микроскоп ёрдамида ўрганилди.

Ключивые слова: нанокomпозиционный, золь-гель, полиакрилонитрил. кремнезем, темплат, электронная микроскопия

Исследован нанокomпозиционный полиакрилонитрилкремнезёмный материал, синтезированные золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана, полиакрилонитрила и глицерина с помощью растрового электронного микроскопа.

Key words: *nanocomposite, sol-gel, polyacrylonitrile, silica, template, electron microscopy*

The hybrid polyacrylonitrilsilica material synthesized by a sol-gel method base on tetraethoxysilane, polyacrylonitrile and glycerin with the help a scanning electron microscope are investigated.

Юнусов Фуркат Умарович – канд. хим. наук, зав. НИЛ “Наногибридные композиционные материалы” ГУП «Фан ва тараккиет» ТашГТУ

Ахунджанов Казим Абидович – канд. хим. наук, доцент каф. «Менеджмент качества продукции» Ташкентского химикотехнологического института

Маматов Жайхун Кутлимурот угли – магистрант химического факультетет Национального университета Узбекистана **Негматов Сойибжон Садикович** – д-р техн. наук, профессор, академик АН РУз, научный руководитель ГУП «Фан ва тараккиет» ТашГТУ

Шпигун Олег Алексеевич - д-р хим. наук, профессор кафедры «Аналитической химии» Московского государственного университета, чл.-корр. РАН, Россия

Акбаров Хамдам Икрамович - д-р хим. наук, профессор кафедры “Физической химии” Национального университета Узбекистана