

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.891.2, 546.824-31+548.73

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2019 г. О. И. Тимаева^{1,*}, А. С. Орехов^{2,3}, Г. М. Кузьмичева¹,
В. В. Клечковская³, И. П. Чихачева¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: gertrudejames@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2017 г.

После доработки 09.05.2018 г.

Принята к публикации 07.06.2018 г.

Получены пленки ПВК25 и ПВК40 поливом водного раствора поли-N-винилкапролактама (ПВК) с последующей сушкой до постоянной массы соответственно ниже ($\sim 32-34^\circ\text{C}$) и выше (40°C) температуры фазового перехода “клубок–глобула” ($T_{\text{ФП}}$), а также пленки нанокompозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 с добавлением Hombifine N (нано-анатаз), которые изучены с помощью методов рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Найдены различия составов и структурных характеристик пленок ПВК25 и ПВК40 и нанокompозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40. В пленке нанокompозита (Hombifine N/ПВК)40 с сушкой при $T > T_{\text{ФП}}$ установлено присутствие глобул ПВК, внутри которых расположены ассоциаты нано-анатаза с группировками ОН на поверхности наночастиц, связанные с молекулами воды в ПВК водородными связями, что обеспечивает своеобразие нанокompозита (Hombifine N/ПВК)40 и отличие его физико-химических свойств от нанокompозита (Hombifine N/ПВК)25.

DOI: 10.1134/S0023476119010296

ВВЕДЕНИЕ

Комбинация компонентов различной химической природы (в частности, полимер–неорганическое соединение) при получении композитов может приводить к образованию материала с улучшенными или другими характеристиками по сравнению с отдельно взятыми составляющими. Влияние неорганического соединения на свойства композитов зависит от его состава, строения, концентрации, размера частиц и степени их агрегации (агломерации), а также характера взаимодействия с полимером. В последнее время широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона (нанокompозиты).

Среди большого количества наноразмерных наполнителей полимерных матриц пристальное внимание привлекает к себе нанодиоксид титана (НДТ). НДТ является широкозонным полупроводником и обладает рядом достоинств (хорошая фотокаталитическая и адсорбционная актив-

ность, высокая химическая и термическая стабильность, низкая стоимость и малая токсичность).

В качестве основы (матрицы) нанокompозитов перспективными представляются “умные” полимеры, изменяющие свои характеристики (механические, оптические, реологические и другие) под влиянием внешних воздействий: температуры, величины рН, магнитного поля, давления и т.д. [1]. Термочувствительные полимеры при повышении температуры способны к дегидратации и подвергаются переходу “клубок–глобула”, что широко используется в биотехнологии и медицине [2, 3]. Одним из представителей термочувствительных полимеров является поли-N-винилкапролактam (ПВК), состоящий из гидрофобной полимерной цепи ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) и капролактamного кольца с гидрофильной амидной группой ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), который имеет температуру фазового перехода ($T_{\text{ФП}}$) около $32-34^\circ\text{C}$. В водном растворе каждая мономерная единица может связать две молекулы воды, образуя высокогидратированную систему ниже $T_{\text{ФП}}$. Повышение температуры



Рис. 1. Схема получения нанокompозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 (1:2).

раствора полимера приводит к разрушению водородных связей, дегидратации и реализации внутри- и межмолекулярных гидрофобных взаимодействий, что вызывает переход полимерных клубков в воде в нерастворимые глобулы (осадок). При этом изменяется и пространственное расположение макроцепей: в центре глобулы доминируют гидрофобные, а на периферии гидрофильные участки цепи [4, 5].

Свойства нанокompозитов неорганических наночастиц/полимеров зависят не только от природы компонентов, их состава и строения, но и от условий получения, что в конечном счете определяет характеристики нанокompозитов. Несмотря на имеющиеся публикации, посвященные изучению растворов ПВК, растворов ПВК с неорганическими и органическими соединениями (например, [6]), практически отсутствуют данные по строению твердофазного полимера ПВК, а также ПВК и НДТ в составе нанокompозитов НДТ/ПВК, полученных при температурах ниже и выше $T_{ФП}$. Подобные исследования составили цель настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки ПВК25 и ПВК40 получены поливом водного раствора ПВК на фторсодержащую полимерную подложку последующей сушкой до постоянной массы соответственно при 25°C (ниже $T_{ФП}$ ПВК ~ 32–34°C) и 40°C (выше $T_{ФП}$) [7].

Для получения пленок нанокompозитов к водному раствору ПВК добавляли Hombifine N (TiO_2 со структурой анатаза) в массовом соотношении Hombifine N:ПВК, равном 1:2. Смесь нагревали до $T_{ФП}$, при которой ПВК, захватывая диоксид

титана, выпадает в осадок. Далее супернатант (надосадочная жидкость) отделяли от осадка, который сушили при 25 и 40°C для получения нанокompозитов общего вида соответственно (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 (рис. 1).

Рентгеновская съемка пленок с вращением проведена на дифрактометре HZG-4 (графитовый монохроматор): излучение $\text{CuK}\alpha$, пошаговый режим (время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02° , интервал углов 2θ от 2° до $50^\circ(80^\circ)$). Для обработки дифрактограмм и расчета характеристик субструктуры использована программа [8]. Средние размеры кристаллитов для Hombifine N и средние размеры областей упорядоченных доменов надмолекулярных структур ПВК рассчитаны по формуле

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta$$

(ПВК: $2\theta \sim 9^\circ$ – первое отражение и $\sim 18^\circ$ – второе отражение; Hombifine N: $2\theta \sim 25^\circ$), где $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54051 \text{ \AA}$ – длина волны, β – интегральная ширина пика, эмпирический коэффициент $K = 0.9$. Стандартное отклонение $\pm 5\%$.

Для исследования микроструктуры внутри образца готовили поперечные сколы. Образцы предварительно охлаждали в жидком азоте для предотвращения повреждения его микроструктуры при скалывании. Изображения получали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Helios 600iFEG в режиме ультранизкого ускоряющего напряжения 1 кВ при токе пучка 85 пА. Детектирование проведено на детекторе вторичных электронов Эверхарта–Торнли в режиме накопления сигнала; обработка всех изображений проведена с использованием программы ImageJ (<https://imagej.nih.gov>). Спектры энергодиспер-

Таблица 1. Характеристики исходных компонентов и нанокomпозитов

Характеристика	ПВК25	ПВК40	(Hombifine N/ПВК)25	(Hombifine N/ПВК)40
Состав образцов	ПВК		ПВК + анатаз	
Величина D , Å для ПВК (в скобках приведены рентгенометрические данные дифракционных отражений)	43(2) ($2\theta = 8.84^\circ$, $d = 9.99$ Å, $I \sim 100\%$) 19(1) ($2\theta = 17.84^\circ$, $d = 4.97$ Å, $I \sim 90\%$)	46(2) ($2\theta = 9.30^\circ$, $d = 9.50$ Å, $I \sim 80\%$) 17(1) ($2\theta = 17.82^\circ$, $d = 4.97$ Å, $I \sim 100\%$)	*	*
Величина D , Å для анатаза (Hombifine N)			72(4)	55(3)
Размер объектов по данным СЭМ, нм: наночастицы			20	**
агрегаты			40–60	40–70
агломераты			**	80–130

* В таблице не приведены.

** Не обнаружены.

сионного рентгеновского анализа сняты на установке компании EDX (USA) с SiLi-детектором с азотным охлаждением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенография

Пленки ПВК. В табл. 1 приведены результаты характеристики пленок ПВК25 и ПВК40, а на рис. 2 – их дифрактограммы.

Анализ рентгенометрических данных пленок ПВК25 и ПВК40 (табл. 1) выявил различия в межплоскостных расстояниях для первого отражения при $2\theta \sim 9^\circ$ ($d_{\text{ПВК25}} = 9.99$, $d_{\text{ПВК40}} = 9.50$ Å) и неизменность межплоскостных расстояний для второго отражения при $2\theta \sim 18^\circ$ ($d_{\text{ПВК}} = 4.97$ Å). Кроме того, различаются средние размеры областей упорядоченных доменов, оцененные по первому ($D_{\text{ПВК25}} = 43(2)$, $D_{\text{ПВК40}} = 46(2)$ Å) и второму отражению ($D_{\text{ПВК25}} = 19(1)$, $D_{\text{ПВК40}} = 17(1)$ Å) (без учета ошибки определения). Также наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных отражений ($I_{\text{ПВК25}} \sim 100$ и 90% , $I_{\text{ПВК40}} \sim 80$ и 100% соответственно для первого и второго отражений). Согласно [9] первое отражение ПВК ответственно в основном за состав и строение полимерной цепи (гидрофобная часть полимера), а второе – за строение и состав гетероцикла капролактама (гидрофильная часть полимера) с функциональной группой N–C=O (рис. 2), к которой присоединяются молекулы воды.

Увеличение интенсивности второго отражения ПВК пленки ПВК40 не исключает увеличения содержания воды в ней по сравнению с ПВК25. Это подтверждено данными ИК-спектроскопии, позволившими сравнить отношения интенсивностей валентных колебаний молекул

воды ($\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3470–3500 cm^{-1}) и деформационных колебаний групп CH_2 ($\delta(\text{CH}_2)$, 1198 cm^{-1}) [7]: $\nu(\text{H}_2\text{O})/\delta(\text{CH}_2) \approx 0.6$ – для ПВК25, $\nu(\text{H}_2\text{O})/\delta(\text{CH}_2) \approx 1.0$ – для ПВК40.

Нанокomпозиты (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40. Пленки нанокomпозитов отличаются друг от друга механическими характеристиками: пленка (Hombifine N/ПВК)25 – жесткая, хрупкая, легко разрушается при небольшом механическом воздействии на нее, пленка (Hombifine N/ПВК)40 – более эластичная и гладкая.

Анализ рентгенографических данных пленок нанокomпозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 свидетельствует об изменении надмолекулярной структуры ПВК по сравнению с исходными пленками чистого ПВК (рис. 3).

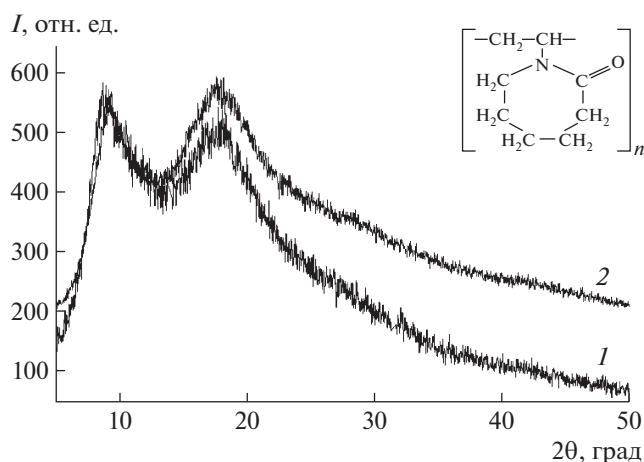


Рис. 2. Дифрактограммы пленок ПВК25 (1) и ПВК40 (2). На вставке структурная формула ПВК.

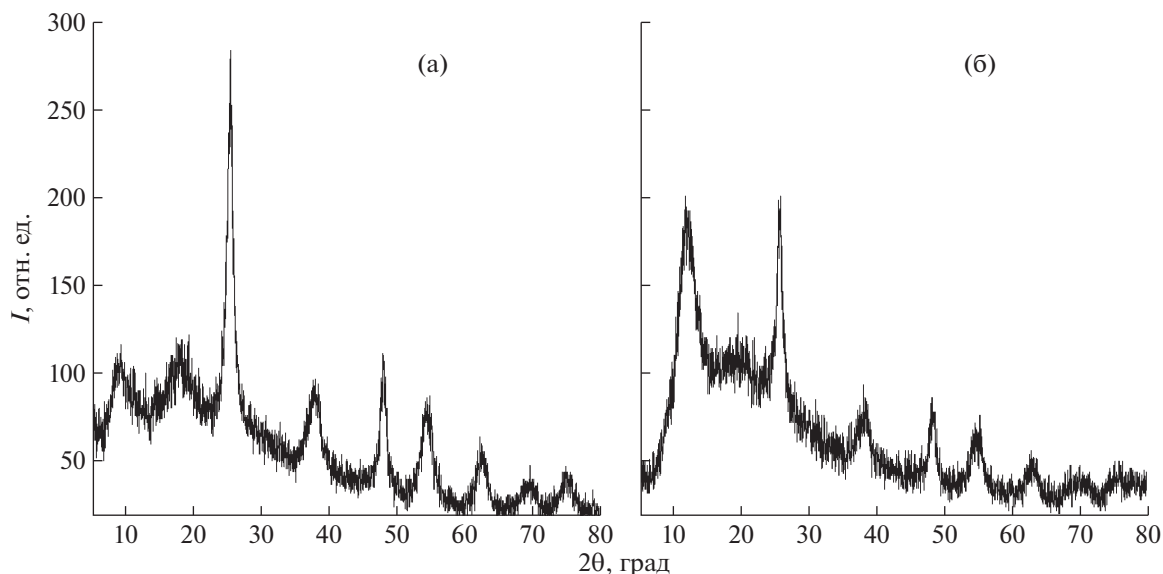


Рис. 3. Дифрактограммы пленок нанокompозитов (Hombifine N/ПВК)25 (а) и (Hombifine N/ПВК)40 (б).

На дифракционной картине нанокompозита (Hombifine N/ПВК)25 (рис. 3а) интенсивности первого и второго отражений ПВК практически одинаковы (табл. 2) и величина D , определенная по первому отражению, несколько больше по сравнению с величиной D для второго отражения (табл. 2). Для (Hombifine N/ПВК)40 (рис. 3б) существенно увеличена интенсивность первого дифракционного отражения ПВК ($I \sim 100\%$) по сравнению со вторым ($I \sim 14\%$), как и величина D , вычисленная для него (табл. 2). Причем первое отражение ПВК в (Hombifine N/ПВК)40 еще и смещено в сторону больших углов ($2\theta \sim 11.7^\circ$) по сравнению с ПВК в (Hombifine N/ПВК)25 (табл. 2).

Средние размеры кристаллитов анатаза в нанокompозитах (табл. 1) меньше по сравнению с анатазом в исходном Hombifine N ($D = 78(4) \text{ \AA}$). Анатаз в нанокompозите (Hombifine N/ПВК)40

имеет наименьшую величину $D = 55(3) \text{ \AA}$, что вызвано аморфизацией наночастиц НДТ за счет увеличения содержания молекул воды на их поверхности (табл. 2). Следовательно, в пленках ПВК40 и нанокompозите (Hombifine N/ПВК)40 содержание воды больше, нежели в ПВК25 и нанокompозите (Hombifine N/ПВК)25. Это подтверждается и механическими свойствами нанокompозитов: благодаря молекулам воды, нанокompозит (Hombifine N/ПВК)40 более эластичен.

Отличие описанных выше физико-химических свойств нанокompозита (Hombifine N/ПВК)40 от нанокompозита (Hombifine N/ПВК)25 вызвано “захватом” ПВК ассоциатов нано-анатаза при $T_{ФП}$ и взаимодействием группировок ОН на поверхности наночастиц НДТ с молекулами воды в ПВК посредством водородных связей. Сушка осадка (нанокompозита) при 40°C (выше $T_{ФП}$)

Таблица 2. Рентгенометрические данные Hombifine N (порошок) и композитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 (пленки)

hkl	Hombifine N				(Hombifine N/ПВК)25				(Hombifine N/ПВК)40			
	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$D, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$D, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$D, \text{ \AA}$
					9.28	9.52	24	43	11.70	7.56	100	40
					19.28	4.60	26	36	19.46	4.56	14	18
101	25.36	3.509	100	78	25.48	3.496	100	72	25.63	3.472	98	55
004	38.04	2.364	26	47	38.00	2.368	20	45	38.04	2.365	22	46
200	48.04	1.8923	23	84	48.04	1.8938	19	75	48.16	1.8894	17	76
105	54.72	1.6775	29	35	54.98	1.6701	32	35	55.22	1.6634	30	35
204	62.71	1.4803	15	56	62.38	1.4886	16	46	62.84	1.4788	16	46
107	70.06	1.3434	7	28	69.66	1.3487	6	20	69.88	1.3449	6	20

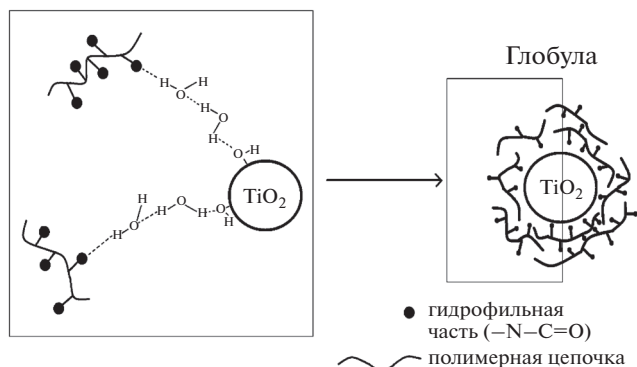


Рис. 4. Схема взаимодействия ассоциатов TiO_2 с ПВК при достижении температуры фазового перехода с образованием глобулы в нанокompозите (Hombifine N/ПВК)40.

фиксирует состояние макромолекул полимера в форме глобул (рис. 4).

Присутствие значительного количества воды в глобуле способствует аморфизации анатаза и разупорядочению гетероциклов капролактама (рис. 2), сопровождающихся значительным уменьшением интенсивности второго дифракционного отражения ПВК в составе нанокompозита (Hombifine N/ПВК)40, уменьшением величины D , опреде-

ленной для этого отражения, и смещением первого отражения ПВК. Подобный эффект был отмечен в [10]: при определенной деформации синдиотактического 1,2-полибутадиена увеличивалась доля аморфной составляющей, уменьшалась толщина микрокристаллов (уменьшалась величина D) и исчезало одно из отражений на дифракционной картине, что объяснялось уменьшением длины сегмента в складчатом нанокристаллическом полимере.

Сканирующая электронная микроскопия

Пленки ПВК. Сколы пленок ПВК25 и ПВК40 различаются морфологией. При температуре $25^\circ C$ образуется гладкая и прозрачная пленка с плотной структурой, а скол пленки имеет слоистую структуру, причем слои располагаются перпендикулярно поверхности пленки. За нарушенным слоем в образце следует однородный слой без видимых включений (рис. 5а).

Выше $32^\circ C$ ($T > T_{ФП}$) в растворе ПВК присутствуют и глобулы, и разориентированные фрагменты полимерной цепи с меньшей молекулярной массой (ММ) [11]. При сушке раствора ПВК при $40^\circ C$ образец имеет более упорядоченную и слоистую структуру с параллельными друг другу “нитями” (фибриллами), располагающимися, как и в ПВК25, перпендикулярно поверхности

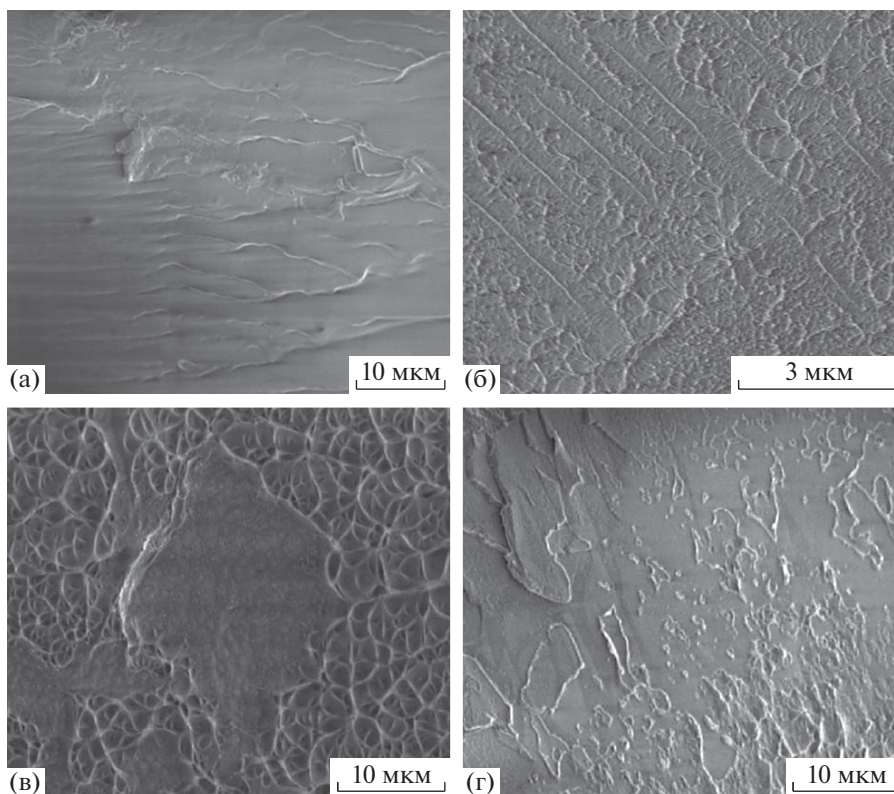


Рис. 5. Микроструктура сколов пленок ПВК25 с разных участков (а, в) и ПВК40 с разным разрешением (б, г).

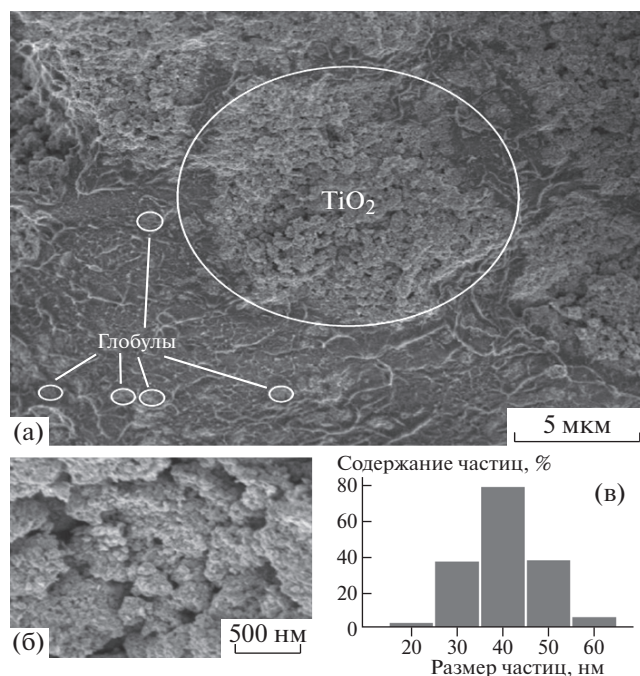


Рис. 6. Образцы сколов пленок (Hombifine N/ПВК)40 (а, б) и распределение частиц TiO_2 по размерам (в).

пленки и имеющими диаметр ~ 60 нм. По всей видимости, “нитями” являются ассоциаты полимерных цепей, поскольку удаление воды вызывает структуризацию “нитей” в пленках, что приводит к их упорядочению параллельно поверхности пленки (рис. 5б). Действительно, в [11] методом динамического рассеяния света установлено, что диаметр клубка ПВК в растворе ($M = 1.06 \times 10^6$ Да) при $T < T_{\text{ФП}}$ равен 80 нм. Поскольку в процессе сушки при 25 и 40°C часть молекул воды, связанной с полимером, удаляется, размеры образований ПВК (“нити”, глобулы) в твердом состоянии становятся меньше.

Для пленок ПВК25 и ПВК40 характерно наличие пористых областей (рис. 5в, 5г), образующихся в результате диффузии воды при сушке. Поскольку при температуре сушки 40°C диффузия воды из плотных глобул более затруднительна, чем для образца, высушенного при 25°C, где сте-

пень дегидратации выше и диффузия воды происходит быстрее [7], то в образце ПВК25 наблюдается большее количество пористых областей с размерами от 300 нм до 1 мкм (рис. 5в).

Согласно элементному анализу, в пленках ПВК25 и ПВК40 содержится приблизительно одинаковое количество С, N и O (ат. %): С – 69.82, N – 21.60, O – 8.58 (для ПВК25), С – 76.80, N – 16.59, O – 6.61 (для ПВК40).

Нанокмозиты (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40. На СЭМ-изображениях нанокмозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40 микроструктура поперечных сколов (рис. 6) существенно отличается от изображений пленок ПВК25 и ПВК40.

Скол пленки (Hombifine N/ПВК)40 имеет рыхлую, слоистую микроструктуру с “фибриллами”, похожую на микроструктуру ПВК40. Поскольку изначально анатаз присутствует в нанокмозите в большей молярной концентрации ($n(\text{ПВК}) = 0.07$ моль/л, $n(\text{TiO}_2) = 0.1$ моль/л), то не все частицы TiO_2 захватываются полимером в процессе его осаждения. Поэтому для этого образца характерно полидисперсное распределение частиц анатаза по объему (рис. 6, табл. 1) как в виде отдельных наночастиц размером 20 нм (рис. 6в), так и в виде различной формы агрегатов (40–60 нм), образующих в сколе пленки области до 10 мкм (рис. 6а). Средние размеры наночастиц анатаза в Hombifine N составляют 10–15 нм [12], а размеры агрегатов и агломератов соответственно 30–50 и 120–150 нм [13, 14].

На рис. 6а видны фибриллы (агрегаты полимерной цепи) диаметром 60 нм для (Hombifine N/ПВК)40, как и для ПВК40. Данные СЭМ не позволяют установить размер отдельных глобул ПВК с частицами TiO_2 внутри в сколе пленки нанокмозитов; можно оценить только их ассоциаты размером ~ 1 мкм (рис. 6а).

Согласно элементному анализу областей в нанокмозите (Hombifine N/ПВК)40, содержащих преимущественно глобулы (рис. 6а), количество кислорода в этих областях больше (27.68 ат. % Ti, 10.90 ат. % С, 59.11 ат. % O) по сравнению с областями без глобул (21.65 ат. % O) (табл. 3). Это ука-

Таблица 3. Элементный состав сколов пленок нанокмозитов (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40

Элемент (ат. %)	(Hombifine N/ПВК)25		(Hombifine N/ПВК)40	
	Область без агрегатов TiO_2	Область с агрегатами TiO_2	Область без глобул	Область с глобулами
С	92.81	32.36	70.52	10.90
N	4.26	5.68	7.83	2.31
Ti		19.77		27.68
O	2.93	42.19	21.65	59.11

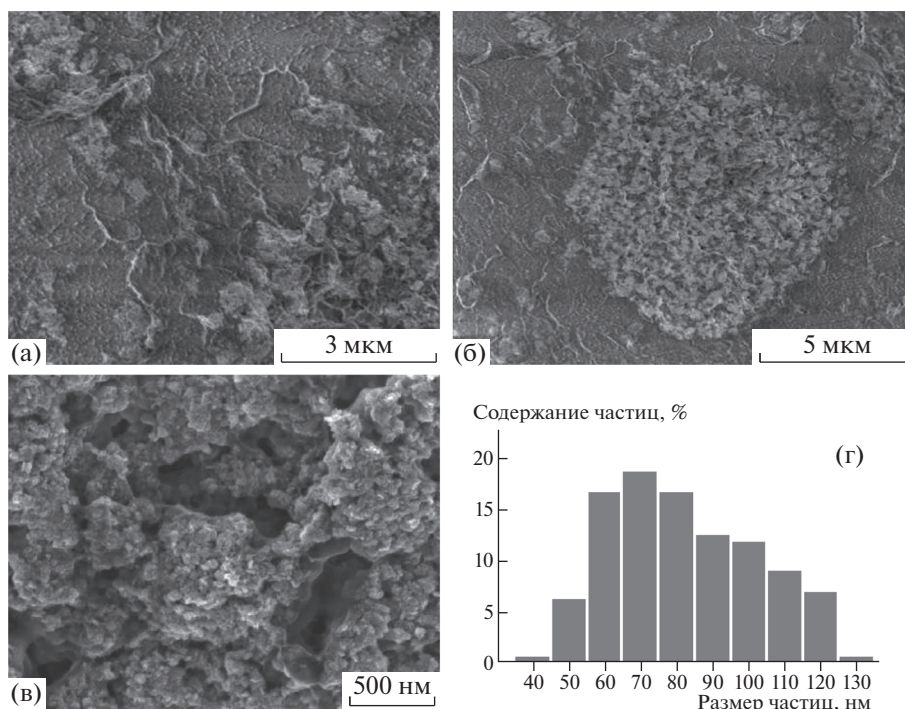


Рис. 7. Образцы скола пленки (Hombifine N/ПВК)25 (а, б, в) и распределение частиц нано-анатаза по размерам (г).

зывает на большее содержание воды в глобулах (Hombifine N/ПВК)40, так как при осаждении полимер захватывает не только наночастицы TiO₂, но и молекулы воды, которые остаются в глобуле даже в процессе сушки при 40°C. В областях без глобул присутствие титана не установлено.

Наноккомпозит (Hombifine N/ПВК)25 имеет более плотную структуру по сравнению с (Hombifine N/ПВК)40 и для него также характерно наличие “фибрилл” (рис. 7а). В процессе синтеза наноккомпозита (Hombifine N/ПВК)25 смесь ПВК и Hombifine N сначала нагревали до 40°C ($T > T_{ФП}$), при этом процесс сопровождался образованием глобул ПВК, затем осадок (полимерная фаза) сушили при 25°C ($T < T_{ФП}$) (рис. 1). Известно [3], что переход “клубок–глобула” для ПВК является обратимым. При первоначальном повышении температуры раствора ПВК до 40°C реализуется переход “клубок–глобула”, при дальнейшем снижении температуры до 25°C в растворе снова присутствуют клубки полимера. Поскольку в осадке находится меньшее количество молекул воды, чем в изначальном водном растворе, то при сушке осадка при 25°C все же остается некоторое количество глобул ПВК, т.е. оставшихся молекул воды в твердом осадке недостаточно, чтобы “превратить” все глобулы ПВК в клубки. В сколе пленки (Hombifine N/ПВК)25 присутствуют агрегаты НДТ размером 40–50 нм, изначально не захваченные в глобулы в процессе синтеза (при $T_{ФП} \sim$

~ 32–34°C) (рис. 7г). При сушке композита (Hombifine N/ПВК)25 при 25°C ($T < T_{ФП}$) часть частиц Hombifine N, захваченных при $T_{ФП}$, “освобождается” из глобул ПВК. Не исключено, что при 25°C оставшаяся часть частиц Hombifine N все же остается в глобулах ПВК.

Для наноккомпозита (Hombifine N/ПВК)25 характерно образование агрегатов (40–70 нм) и агломератов (80–130 нм) из нано-TiO₂ (рис. 7г, табл. 1). Аналогично исходному ПВК25 для (Hombifine N/ПВК)25 присущи пористые области размером от 100 до 220 нм (рис. 7в) и полимерные “нити” диаметром 60 нм (рис. 7а, 7б).

Для наноккомпозита (Hombifine N/ПВК)25 провели элементный анализ для двух областей, содержащих и не содержащих агрегаты диоксида титана (рис. 7б). В областях с диоксидом титана содержится 19.77 ат. % Ti, 32.36 ат. % C и 42.19 ат. % O. В процессе получения пленок композит (Hombifine N/ПВК)25 дважды претерпевает фазовый переход: при повышении температуры от 25 до 40°C в процессе синтеза и обратно от 40 до 25°C в процессе сушки (рис. 1). В ходе первого фазового перехода ПВК захватывает агрегаты TiO₂ в глобулы. Во время сушки наноккомпозита (второй фазовый переход) агрегаты “освобождаются” из глобул, но не полностью, т.е. в сколе пленки можно заметить смесь оставшихся глобул, “освобожденного” TiO₂ и ПВК на его поверхности (рис. 7а–7в). Как было отмечено ра-

нее, каждая мономерная единица ПВК создает вокруг себя гидратный комплекс, связывая минимум две молекулы воды посредством водородных связей через гидрофильную амидную группу ($-N-C=O$). Области с агрегатами TiO_2 содержат большее количество кислорода за счет присутствия диоксида титана и связанных с ним гидратных комплексов ПВК. Это подтверждено данными элементного анализа для двух областей в сколе пленки (Hombifine N/ПВК)25 с агрегатами диоксида титана и без них (рис. 76): 42.19 ат. % O – для области с диоксидом титана, 2.93 ат. % O – для области без него (табл. 3). Содержание кислорода меньше в обеих исследуемых областях по сравнению с наноккомпозитом (Hombifine N/ПВК)40, что обусловлено параметрами сушки и содержанием воды в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена морфология сколов пленок ПВК25 и ПВК40 и наноккомпозитов на их основе (Hombifine N/ПВК)40 и (Hombifine N/ПВК)25 с наночастицами нано-анатаза. Выявлено, что пленки ПВК25 и ПВК40 и наноккомпозиты (Hombifine N/ПВК)40 и (Hombifine N/ПВК)25 различаются содержанием воды (в ПВК40 и (Hombifine N/ПВК)40 воды больше) и морфологией (“нити” в ПВК25, ПВК40, (Hombifine N/ПВК)25 и (Hombifine N/ПВК)40; глобулы в (Hombifine N/ПВК)40). Показано, что при образовании (Hombifine N/ПВК)40 происходит “захват” ассоциатов нано-анатаза в глобулы, которые переходят в клубок при понижении температуры.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 4.1069.2017/ПЧ; 2017–2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aguilar M.R., San Roman J.* Smart polymers and their applications. Woodhead Publishing, 2014. 584 p.
2. *Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7214.
3. *Bronstein L.M., Kostylev M., Tsvetkova I. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 2652.
4. *Zhang J.* Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications. Woodhead Publishing, 2015. 324 p.
5. *Лозинский В.И., Сименел И.А., Семенова М.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 673.
6. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
7. *Чихачева И.П., Тимаева О.И., Кузьмичева Г.М. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 413.
8. *Кузьмичева Г.М., Подбельский В.В., Степанов А.Н. и др.* Программа для обработки дифрактограмм наноразмерных и аморфных веществ и расчет характеристик субструктуры. Свидетельство на программу ЭВМ № 2017610699.
9. *Busselez R., Arbe A., Cervený S. et al.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 8. P. 084902.
10. *Чувывров А.Н., Кунзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А.* // Докл. РАН. 2011. Т. 437. № 5. С. 659.
11. *Lebedev V., Torok G., Cser L. et al.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 967.
12. *Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky A.M. et al.* // Appl. Nanosci. 2014. № 4. P. 979.
13. *Оболенская Л.Н., Демина П.А., Гайнанова А.А. и др.* // Нанотехнологии. Экология. Производство. 2013. № 6. С. 41.
14. *Кузьмичева Г.М.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.