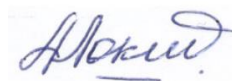


На правах рукописи



ЛОКТЕВА Алёна Алексеевна

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЁНКИ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ
ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛИМЕРОВ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ
ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель:

Троицкий Борис Борисович

доктор химических наук, профессор, ведущий научный
сотрудник Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Ширшин Константин Викторович

доктор химических наук, доцент, директор по научным
исследованиям и разработкам АО «Научно-
исследовательский институт химии и технологии
полимеров им. академика В.А. Каргина с опытным
заводом»

Мочалова Алла Евгеньевна

доктор химических наук, доцент, доцент кафедры
высокомолекулярных соединений и коллоидной химии
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «14» февраля 2020 года в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород,
пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/992> и в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Бурное развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к созданию большого числа новых функциональных наноматериалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Использование данных материалов с уникальными свойствами позволило получить выдающиеся результаты практически во всех сферах человеческой деятельности: космонавтике, авиастроении, машиностроении, строительстве и т.д.

Частным случаем в этой области является создание новых прозрачных органо-неорганических, керамических композиционных плёночных наноматериалов. В настоящее время они находят применение, а в будущем будут ещё шире использоваться в качестве просветляющих покрытий в оптических изделиях интенсивно развивающейся солнечной энергетики, в сельском хозяйстве (теплицы), в лазерной оптике и других областях.

В практике существует два основных направления получения композиционных плёночных наноматериалов. Первое направление связано с физическими методами нанесения плёночных покрытий, а второе направление, экономически более выгодное, основано на химических методах нанесения плёнок. Во втором случае для получения композиционных покрытий широко используется золь-гель процесс, основанный на синтезе золь-композиций диоксида кремния, содержащих различные органические добавки, такие как олигомеры, полимеры, статистические и блок-сополимеры.

Несмотря на то, что в научной и патентной литературе предложен ряд золь-композиций, позволяющих получать композиционные плёночные просветляющие покрытия, возникает необходимость синтеза новых золь-композиций для получения покрытий с улучшенными оптико-механическими свойствами. Кроме этого важно учитывать экологичность процесса и его экономические характеристики.

Степень разработанности темы. В настоящее время накоплен большой теоретический и экспериментальный материал, касающийся синтеза и исследования свойств композиционных органо-неорганических наноматериалов. Что касается тонкоплёночных (100–200 нм) прозрачных в интервале длин волн 300–1100 нм композиционных органо-неорганических наноматериалов, то основные работы выполнены на бинарных системах, содержащих ПАВ (катионактивные, анионактивные, неионогенные поверхностно-активные вещества и диоксид кремния). В литературе опубликовано лишь незначительное количество работ, посвящённых получению, исследованию свойств тонкоплёночных прозрачных органо-неорганических наноматериалов, состоящих из органических олигомеров, полимеров, статистических и блок-сополимеров и диоксида кремния.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлось получение органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок из органических олигомеров, полимеров, сополимеров и диоксида кремния; синтез просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния. Определённое внимание уделялось исследованию оптических и прочностных свойств прозрачных нанокомпозитных покрытий.

В соответствии с поставленной целью исследования решались следующие задачи:

- разработка методов синтеза наночастиц полимеров (ПММА, статистических сополимеров ММА) с использованием приёмов эмульсионной полимеризации;
- разработка методов получения прозрачных золь-композиций, состоящих из органических добавок, таких как АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с $M_n = 425-4000$, амфифильный блок-сополимер F127, наночастиц типа «ядро-оболочка», где ядро – наночастицы полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата, а оболочка SiO_2 и дисперсионной среды – экологически чистых, дешёвых и доступных растворителей – воды, низкомолекулярных спиртов алифатического ряда (этанола, изопропанола), смесей воды с данными спиртами;
- разработка методики нанесения золь-композиций SiO_2 на силикатное стекло для получения органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок; исследование оптических и термических свойств тонкоплёночных покрытий на силикатном стекле;
- получение нанопористых покрытий из органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок с низким показателем преломления ($n = 1.23-1.30$), хорошим просветляющим эффектом (максимальное светопропускание 98.0–99.0%) и повышенной твёрдостью и абразивостойкостью.

Объекты и методы исследования.

- наночастицы ПММА, наночастицы статистических и блок-сополимеров ММА;
- прозрачные золь-композиции, содержащие олигомеры, полимерные наночастицы и наночастицы диоксида кремния, дисперсионная среда – вода, этиловый, изопропиловый спирты, смеси этих растворителей;
- прозрачные в интервале длин волн 300–1100 нм тонкоплёночные (100–200 нм) композиционные органо-неорганические покрытия;
- прозрачные тонкоплёночные керамические покрытия на основе нанопористого диоксида кремния.

Для исследования свойств наночастиц полимеров, свойств золь-композиций и композиционных тонкоплёночных покрытий применялись следующие методы:

- гель-хроматография – определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров;
- метод динамического рассеяния света (*DLS*) – определение размера (гидродинамического диаметра) наночастиц и распределения наночастиц по размерам полимеров, сополимеров, диоксида кремния;
- метод эллипсометрии – определение показателя преломления прозрачных тонкоплёночных просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния;
- термогравиметрический метод – изучение термораспада органических соединений;
- спектроскопический метод – определение светопропускания в интервале длин волн 300–1100 нм композиционных органо-неорганических тонкоплёночных покрытий и нанопористых неорганических покрытий на силикатном стекле;
- твёрдость прозрачных нанопористых керамических покрытий определялась на приборе «Твердомер карандашного типа» по ГОСТ Р 54586-2011 (*ISO 15184*).
- поверхность покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии с применением атомно-силового зондового сканирующего микроскопа *Solver-P47*.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

- определены оптимальные условия синтеза наночастиц ПММА в интервале размеров 10–400 нм в зависимости от различных параметров эмульсионной полимеризации ММА;
- впервые разработан простой метод синтеза наночастиц полиметилметакрилата размером 15–50 нм из более крупных 200–300 нм латексных частиц полимера, полученных методом как безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, так и эмульсионной полимеризацией в присутствии ПАВ;
- определены гидродинамические радиусы R_h макромолекул полимера в зависимости от M_w ($PDI = 1.05–1.2$): $R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.3733}$ ($R^2 = 0.9525$) – *t*-BuOH:H₂O (85:15 об.%) при $T = 30^\circ\text{C}$ и $R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.4641}$ ($R^2 = 0.9673$) – *i*-PrOH:H₂O (80:20 об.%) при $T = 25^\circ\text{C}$;
- изученные бинарные синергические смеси спирт:вода (каждый из компонентов является нерастворителем полимера), при температурах $T = 25^\circ\text{C}$ и 30°C являются худшими

растворителями ПММА, чем Θ -растворитель хлористый бутил при Θ -температуре 34.5°C ($R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4907}$ ($R^2 = 0.9988$));

– синтезированы новые золь-композиции диоксида кремния, содержащие органические добавки АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с $MM = 425-4000$, амфифильный блок-сополимер F127. Дисперсионная среда – экологически чистые, дешёвые и доступные растворители – этиловый, изопропиловый спирты, смеси спиртов с водой;

– получены прозрачные органо-неорганические нанокомпозитные тонкоплёночные покрытия на силикатном стекле. Установлено, что кривые светопропускания стекла с плёнками нанокомпозитов не уменьшают светопропускания стекла в интервале длин волн 300–1100 нм, что свидетельствует о том, что полученные нанокомпозитные плёнки являются прозрачными;

– показано, что золь-композиции на основе диоксида кремния с добавками АЛМ-2, АЛМ-7, АЛМ-10, олигоэфиров ППГ с $MM = 425 - 4000$ можно использовать для получения нанопористых однослойных просветляющих покрытий на силикатном стекле с максимумом светопропускания до 99.0%. Максимум светопропускания стекла без покрытия равен 91.0%. Приемлемая для практического применения твёрдость покрытия 2Н–4Н наблюдается при содержании воздуха в нанопорах покрытия 23.2–25.3 об.% (максимум светопропускания стекла с покрытием 96.8–97.0%), при увеличении содержания воздуха в нанопорах до 33.7 об.% твёрдость уменьшается до 5В;

– установлено, что введение в золь диоксида кремния неионогенного амфифильного блок-сополимера F127 позволяет получать просветляющие покрытия на силикатном стекле с максимумом светопропускания до 99.0%. С ростом концентрации F127 в растворе максимум светопропускания полученных стёкол сдвигается в длинноволновую область. Твёрдость исследуемых покрытий коррелирует с содержанием F127 в исходном растворе, при этом композиции, содержащие меньше 2.0 моль/л блок-сополимера, обнаруживают твёрдость 8Н–9Н, дальнейшее повышение концентрации приводит к резкому снижению твёрдости;

– добавки некоторых статистических сополимеров (ММА-ДМАЭМАК, ММА-МОПТМС) в золь диоксида кремния способствуют образованию на силикатном стекле прозрачных органо-неорганических тонкоплёночных покрытий. Нагревание стекла с данными композиционными покрытиями до 400–450°C приводит к термическому разрушению органической фазы с образованием просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния.

На защиту выносятся положения:

- синтез наночастиц ПММА, сополимеров ММА, влияние различных условий эмульсионной полимеризации на размер полимерных наночастиц;
- получение наночастиц ПММА из субмикронных латексных частиц, синтезированных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации;
- разработка золь-композиций диоксида кремния с добавками органических олигомеров, амфифильного блок-сополимера, наночастиц полимеров, статистических сополимеров;
- получение прозрачных органо-неорганических нанокомпозитных тонкоплёночных покрытий на силикатном стекле;
- синтез просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния, исследование оптических свойств стёкол с покрытиями, твёрдости покрытий.

Степень достоверности результатов. Высокая степень достоверности результатов проведённых исследований подтверждается тем, что в ходе выполнения диссертационной работы использован целый ряд различных современных физико-химических методов анализа, как УФ-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, динамическое светорассеяние лазерного излучения и другие.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления результатов. Большая часть представленных в диссертации экспериментальных данных получена автором самостоятельно.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на Международной молодежной школе-конференции по металлоорганической и координационной химии (г. Нижний Новгород, 2013 г.), Международной конференции-школе для молодых исследователей «Проблемы и достижения в области металлоорганической и координационной химии» [VI RAZUVAEV LECTURES] (г. Нижний Новгород, 2015 г.), 12^й и 14^й Международной конференции молодых учёных (г. Санкт-Петербург, 2016, 2018 гг.), XIII [Технические науки], XIX и XX [Естественные, математические науки] Нижегородской сессии молодых учёных (г. Нижний Новгород, 2013–2015 гг.), 6^й Всероссийской Каргинской конференции [Полимеры-2014] (г. Москва, 2014 г.). По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации,

автору была присуждена стипендия имени академика Г.А. Разуваева, дипломы за лучшие доклады на научных конференциях.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано **18** научных работ, в том числе **6** статей в научных журналах, индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования *Web of Science* и *Scopus*; **1** патент Российской Федерации на изобретение; **11** тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Объём и структура работы. Диссертационная работа включает введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводы, список литературы, благодарности. Диссертация содержит **132** страницы машинописного текста, включает **83** рисунка и **10** таблиц. Список цитированной литературы включает **132** наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своей актуальности, цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 4 («Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов») и п. 9 («Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники») паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Работа выполнена в рамках Госзадания (п. 45 Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема 8: Синтез и изучение свойств новых наноструктурированных материалов для различных областей применения), при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 14.607.21.0004 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы») и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-97026 р_поволжье_a).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) собраны основные сведения о синтезе и свойствах тонкоплёночных органо-неорганических композиционных материалов на силикатном стекле. В Главе 2 представлены методики синтеза полимерных наночастиц и новых золь-композиций и методики получения композитных плёнок, данные их анализа, а также основные методы исследования. Глава 3 содержит описание и обсуждение полученных результатов.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

1.1. Синтез наночастиц ПММА методом эмульсионной полимеризации

Первый способ синтеза нанопористых покрытий, связан с получением золь диоксида кремния, содержащих наночастицы типа «ядро-оболочка». В качестве ядра при получении наночастиц типа «ядро-оболочка» и полых (пористых) наночастиц используют наноразмерные частицы латексов. Несмотря на большое число публикаций, существует необходимость проведения исследования эмульсионной полимеризации, позволяющей получать полимерные дисперсии с узким распределением латексных частиц по размеру (10–400 нм) путём варьирования концентрации и природы эмульгатора. Основная часть диссертации посвящена разработке методик синтеза полимерных частиц размером менее 100 нм и возможному использованию некоторых из них для получения прозрачных органо-неорганических плёночных покрытий. Таким образом, были синтезированы латексы полиметилметакрилата (ПММА) методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации при различных соотношениях мономер:вода. Полученные латексы разбавляли водой до 1.0 мас.% и определяли размер частиц ПММА методом динамического светорассеяния. На рис. 1 представлен график распределения по размерам наночастиц ПММА.

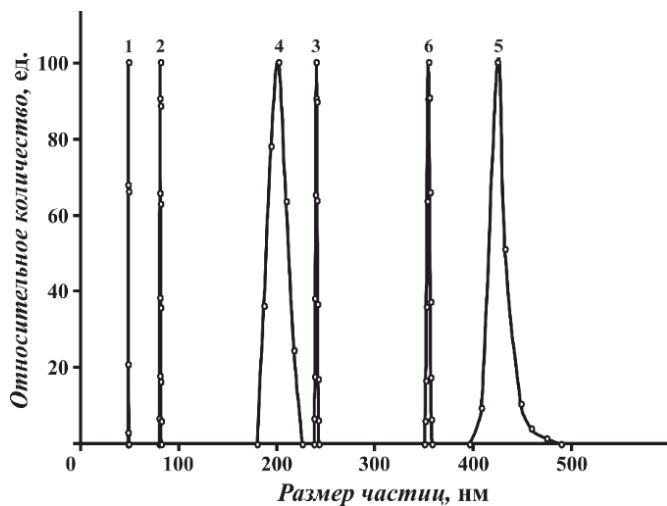


Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц ПММА, синтезированных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, при различных соотношениях MMA:вода:
1 – 49 нм (1:100); 2 – 81 нм (1:60);
3 – 240 нм (1:30); 4 – 200 нм (1:15);
5 – 420 нм (1:10); 6 – 354 нм (1:5)

Из графика видно, что при изменении соотношения мономер:вода от 1:5 до 1:30 размер частиц ПММА варьируется от 200 до 400 нм. С уменьшением концентрации мономера в воде размер частиц ПММА резко уменьшается от нескольких сотен до нескольких десятков нм; необходимый размер частиц 50 нм достигается только при соотношении мономер:вода 1:100, но при таком соотношении выход полимера очень низкий. Далее были синтезированы латексы ПММА в присутствии добавки Диспонила AES 60. Концентрация эмульгатора варьировалась от 0 до 0.3 мас.%, соотношение мономер:вода 1:5, 1:10 и 1:15. В табл. 1 представлены данные по средним размерам наночастиц ПММА.

Таблица 1

Средний размер наночастиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, в зависимости от концентрации Диспонила AES 60 при соотношении мономер:вода 1:5, 1:10 и 1:15

Средний размер частиц, нм			
Концентрация Диспонила AES 60, мас. %	ММА:Н ₂ О		
	1:15	1:10	1:5
0	200	455	350
0.03	75	76	93
0.06	50	—	—
0.09	46	37	80
0.12	39	—	—
0.15	30	35	73
0.18	24	—	—
0.21	22	30	54
0.24	16	—	—
0.27	12	—	—
0.3	11	20	46

При полимеризации в отсутствие поверхностно-активного вещества (ПАВ) размер частиц равен 200–455 нм и в несколько раз больше частиц, полученных при полимеризации в присутствии ПАВ. При введении в систему небольших количеств 0.03–0.2 мас.% ПАВ размер наночастиц резко падает и далее меняется незначительно с последующим увеличением концентрации ПАВ до 0.5–1.0 мас.%; при увеличении соотношения мономер:вода от 1:5 до 1:10 при одной и той же концентрации ПАВ размер наночастиц латекса несколько уменьшается, при дальнейшем увеличении соотношения мономер:вода до 1:15 размер наночастиц изменяется незначительно. Поэтому исследования с другими ПАВ проводили при соотношении мономер:вода 1:15.

На рис. 2 и 3 приведены данные по размерам наночастиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, в зависимости от концентрации ПАВ различного типа при соотношении мономер:вода 1:15.

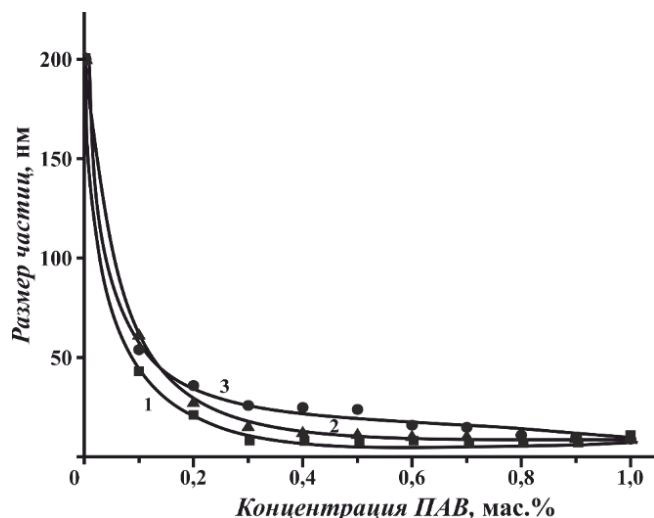


Рис. 2. Влияние концентрации ионогенных ПАВ при эмульсионной полимеризации ММА на размер частиц полимера:
1 – Диспонил AES 60; 2 – ДСН; 3 – ЦТАБ

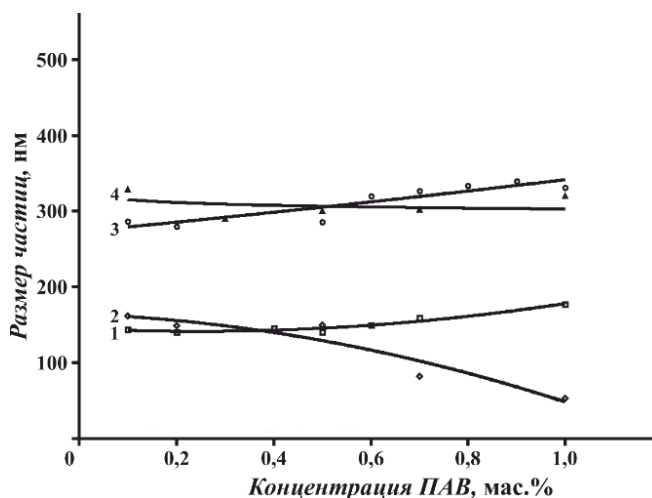


Рис. 3. Влияние концентрации неионогенных ПАВ при эмульсионной полимеризации ММА на размер частиц полимера:
1 – АЛМ-10; 2 – F127; 3 – АЛМ-7; 4 – АЛМ-2

Из полученных данных следует, что для других изученных ионогенных ПАВ – как анионактивного ДСН (рис. 2, кривая 2), так и катионактивного ЦТАБ (рис. 2, кривая 3) наблюдаются одинаковые закономерности в изменении размера наночастиц с увеличением концентрации эмульгатора, что и для Диспонила AES 60 (рис. 2, кривая 1), то есть при изменении содержания ПАВ от 0,0 до 0,3 мас.% наблюдается резкое уменьшение размера частиц латекса, далее размер наночастиц уменьшается до предельно малых размеров 9,0–10,0 нм. С возрастанием концентрации АЛМ-10 (рис. 3, кривая 1) размер частиц латекса незначительно уменьшается от 200 до 150–190 нм, а с увеличением концентрации АЛМ-7 (рис. 3, кривая 3) и АЛМ-2 (рис. 3, кривая 4) размер частиц латекса даже возрастает от 200 до 320 нм. Особое положение занимает амфифильный блок-сополимер F127 (рис. 3, кривая 4). Размер наночастиц монотонно уменьшается с 200 до 53 нм с увеличением концентрации ПАВ от 0,0 до 1,0 мас.%, то есть при эмульсионной полимеризации ММА F127 ведет себя аналогично ионогенным ПАВ и различие заключается лишь в том, что тройной блок-сополимер имеет более высокую молекулярную массу (12600), чем изученные низкомолекулярные ионогенные ПАВ. Это позволяет с большей точностью дозировать концентрацию эмульгатора, следовательно, более аккуратно и точно регулировать размер частиц латекса ПММА.

1.2. Получение наночастиц ПММА диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикронного размера

Итак, был установлен размер частиц ПММА в воде. Из вышесказанного следует, что небольшой размер частиц (меньше или равно 50 нм) можно получить при концентрации ПАВ 0.5–1.0 мас.%. Так как для получения нанокомпозитных покрытий на основе наночастиц ПММА мы используем спиртовой раствор полимера, то возникла необходимость оценить размер частиц ПММА в изопропиловом спирте, трет-бутиловом спирте и их смесях с водой.

Латексы ПММА получали методом безэмульгаторной полимеризации ММА при соотношении мономер:вода 1:15. Синтезированные латексы содержали ~ 6.2 мас.% полимера. Полученные латексы разбавляли в *i*-PrOH при $T = 25^\circ\text{C}$ и в *t*-BuOH при $T = 30^\circ\text{C}$ (соотношение компонентов в жидкой фазе 80.0 об.% *i*-PrOH и 20.0 об.% H_2O или 85.0 об.% *t*-BuOH и 15.0 об.% H_2O) до концентрации полимера 1.0–2.5 мас.%, латексы за короткий промежуток времени (5.0–20.0 минут) превращаются в прозрачные бесцветные растворы. Средний размер полученных латексных частиц ПММА в воде равен 285 нм (рис. 4, кривая 4), молекулярная масса полимера $M_w = 413.7$ кДа, $M_n = 190.7$ кДа, PDI = 2.17.

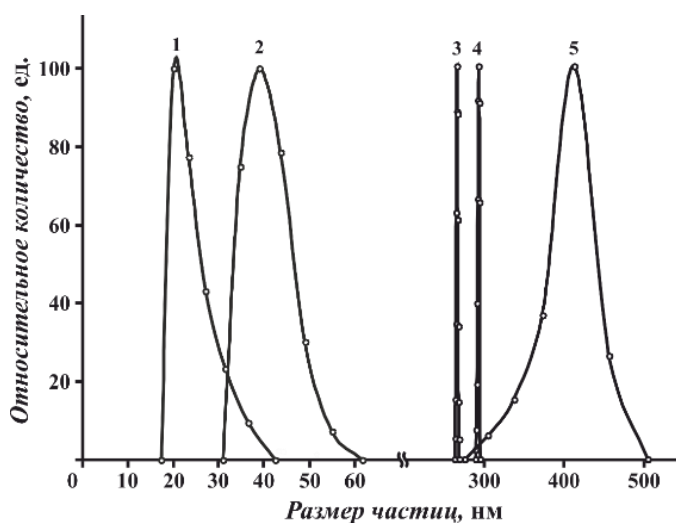


Рис. 4. Зависимость распределения частиц по размерам ПММА, синтезированного методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации от состава жидкой фазы (об.%) *i*-PrOH: H_2O при $T = 25^\circ\text{C}$:
1 – 1.0 мас.% ПММА в 80.0:20.0;
2 – 2.5 мас.% ПММА в 80.0:20.0;
3 – 0.1 мас.% в *i*-PrOH;
4 – 0.1 мас.% в H_2O ;
5 – 0.1 мас.% в 50.0:50.0

Из рис. 4 видно, что средний размер наночастиц 1.0 мас.% ПММА в смеси *i*-PrOH: H_2O (80.0:20.0 об.%) при 25°C равен 20 нм (кривая 1), а средний размер наночастиц 2.5 мас.% ПММА в этой же смеси равен 43 нм (кривая 2). Если концентрацию ПММА увеличить до ≥ 3.5 мас.%, то размер частиц сильно увеличивается и переходит в субмикронную область. Средний диаметр частиц латекса увеличивается до 425 нм в смеси *i*-PrOH: H_2O (50.0:50.0 об.%).

На рис. 5 представлена зависимость распределения частиц по размерам ПММА от состава жидкой фазы (об.%) *t*-BuOH: H_2O при $T = 30^\circ\text{C}$.

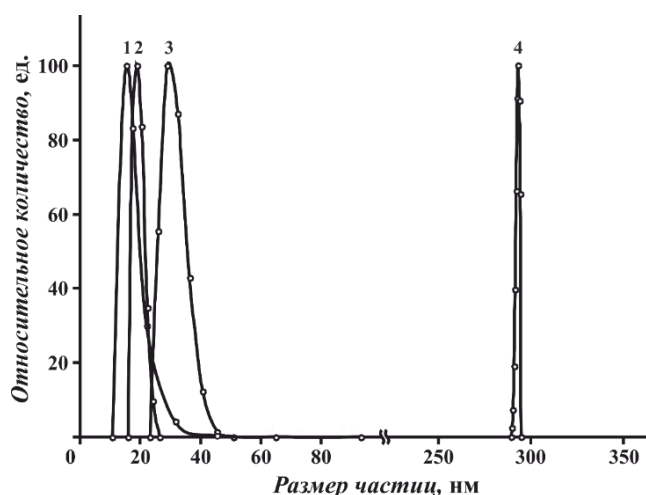


Рис. 5. Зависимость размера частиц ПММА, синтезированного методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации от концентрации полимера и состава жидкой фазы (об.%) t -BuOH:H₂O при $T = 30^{\circ}\text{C}$:
1 – 1.0 мас.% ПММА в 85.0:15.0;
2 – 2.0 мас.% ПММА в 85.0:15.0;
3 – 2.5 мас.% ПММА в 85.0:15.0;
4 – 0.1 мас.% в H₂O

Средний размер наночастиц 1.0 мас.% раствора ПММА в смеси t -BuOH:H₂O (85.0:15 об.%) при 30°C равен 15 нм (рис. 5, кривая **1**), средний размер наночастиц 2.0 мас.% раствора ПММА равен 20 нм (рис. 5, кривая **2**), средний размер наночастиц 2.5 мас.% раствора ПММА равен 33 нм (рис. 5, кривая **3**). Средний размер частиц исходного латекса в воде равен 285 нм (рис. 5, кривая **4**).

Из экспериментальных данных (рис. 4 и 5) видно, что наночастицы имеют широкое распределение по размерам: например, на рис. 4, кривая **1** диаметр частиц равен (20 ± 5) нм, кривая **2** – (43 ± 7) нм; на рис. 5 кривая **3** – (33 ± 5) нм. Вероятно, это связано с тем, что наночастицы состоят из разного количества макромолекул с разной молекулярной массой, так как исходный полимер имеет широкий индекс полидисперсности $\text{PDI} = 2.17$. Увеличение размера наночастиц с возрастанием концентрации полимера в растворе, вероятно, связано с дальнейшим объединением макромолекул в более крупные частицы.

Низшие алифатические спирты при температурах, близких к комнатной, не являются растворителями для ПММА. Высшая критическая температура растворения (ВКТР) для ПММА (48.0 кДа, $\text{PDI} = 1.8$; 3.0 мас.%) в метаноле, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле, трет-бутаноле составляют 100, 77, 67, 67, 47°C , соответственно. Вода является абсолютным нерастворителем для полимера, то есть даже при температуре начала термической деструкции ПММА ($T \sim 300^{\circ}\text{C}$) полимер не растворяется в воде. ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях зависит от объёмной доли спирта. На рис. 6 представлен график, иллюстрирующий изменение растворимости ПММА в зависимости от объёмной доли спирта в смеси с водой. При введении в спирт воды (осадителя ПММА), наблюдается эффект синергизма (усиление), растворимость ПММА улучшается. Наилучший эффект наблюдается для трет-бутанола и изопропилового спирта: при соотношении спирт:вода 80.0:20.0 об.% наблюдается минимальная температура растворения ПММА – $T = 0^{\circ}\text{C}$.

Важно отметить, что эта зависимость приведена для низкомолекулярного ПММА ($M_w = 48.0$ кДа, $PDI = 1.8$, $C = 3.0$ мас.%). ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера. Например, для смесей i -PrOH:H₂O: 5°C – 48.0 кДа, 13°C – 337.0 кДа, 17°C – 439.0 кДа, 22°C – 830.0 кДа. Наиболее эффективными синергическими смесями, имеющими минимальные значения ВКТР, являются i -PrOH:H₂O (80.0:20 об.%) и t -BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%).

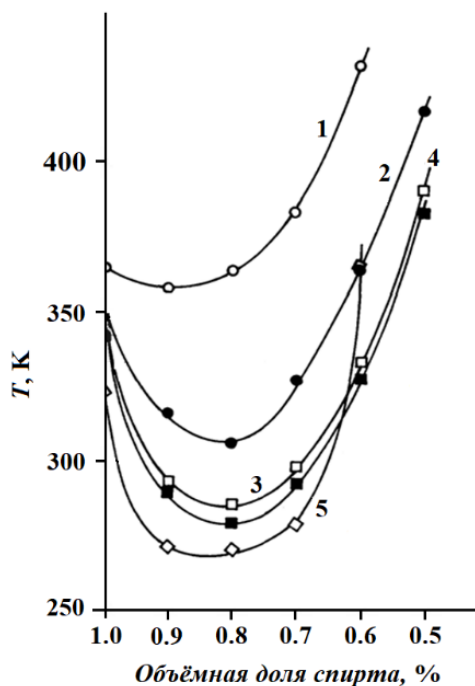


Рис. 6. Растворимость ПММА в водно-спиртовых растворах при разной температуре, $C(\text{ПММА}) = 3.0$ мас.%, $M_w = 48.0$ кДа, $PDI = 1.8$, 1 – MeOH; 2 – EtOH; 3 – PrOH; 4 – i -PrOH; 5 – t -BuOH

образования осадка полимера из раствора наночастиц при температуре ниже или равной ВКТР и образование наночастиц из полимерного осадка при температуре выше критической является обратимым. В литературе отсутствуют данные о термодинамическом поведении синергических смесей низкомолекулярные спирты алифатического ряда: вода в качестве растворителей ПММА. На рис. 7 представлены зависимости гидродинамических радиусов R_h макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы M_w в разных растворителях. Размеры макромолекул определялись методом DLS. Уравнение (1) описывает зависимость R_h от M_w шарообразных глобул, не содержащих растворитель (рис. 7, кривая 1):

$$R_h = 6.84 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3348} \quad (R^2 = 0.9993). \quad (1)$$

Точки рассчитывались по уравнению (2):

$$R_h = (3M_w / (4\pi\rho N_A))^{1/3}, \quad (2)$$

где $\rho = 1.17$ г/см³ – плотность ПММА; $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро.

Использованный в нашей работе ПММА имеет следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 413.7$ кДа, $M_n = 190.7$ кДа, $PDI = 2.17$. Поэтому выбранные нами температуры растворения несколько выше ВКТР и равны 25 и 30°C для смесей i -PrOH:H₂O (80.0:20.0 об.%) и t -BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%), соответственно. Если 2.0% раствор наночастиц ПММА в i -PrOH:H₂O (80.0:20.0 об.%) или в t -BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%) оставить на ночь при температуре 17–18°C, то выпадает осадок полимера и происходит разделение фаз. Если осадок полимера нагреть до 25–30°C, то снова образуются наночастицы размером 15–43 нм. Следовательно, процесс

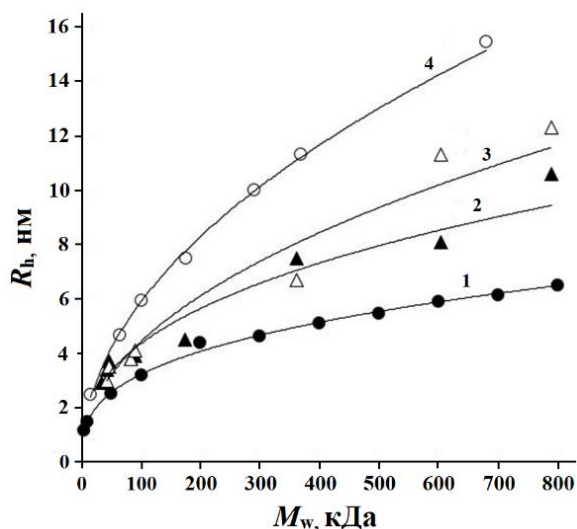


Рис. 7. Зависимость гидродинамических радиусов R_h макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы M_w в растворителях:

1 – глобулы полимера без растворителя;
 2 – смесь t -BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%) при 30°C; 3 – i -PrOH:H₂O (80.0:20.0 об.%) при 25°C; 4 – хлористый бутил при 34.5°C (Θ-температура)

Кривые 2, 3 (рис. 7) отображают зависимость гидродинамического радиуса макромолекул в смесях t -BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%) при температуре 30°C и i -PrOH:H₂O (80.0:20.0 об.%) при температуре 25°C, соответственно, от весовой молекулярной массы для образцов полимера с узким молекулярно-массовым распределением ($PDI = 1.05–1.2$). Концентрация полимера 0.5 мас.%. Кривые 2–4 (рис. 7) описываются уравнениями (3–5):

$$R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.3733} \quad (R^2 = 0.9525), \quad (3)$$

$$R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.4641} \quad (R^2 = 0.9673), \quad (4)$$

$$R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4907} \quad (R^2 = 0.9988). \quad (5)$$

Кривая 4 проведена по литературным данным, в которых методом *DLS* определялись зависимости коэффициента диффузии макромолекул ПММА от M_w и гидродинамического радиуса от коэффициента диффузии в Θ-растворителе хлористом бутиле при 34.5°C (Θ-температура). Если сравнить кривые 1 и 4 (рис. 7), то видно, что отношение радиуса макромолекулярного клубка в Θ-растворителе к радиусу глобулы возрастает с увеличением M_w : 1.28 (10 кДа), 1.83 (100 кДа), 2.27 (400 кДа), 2.53 (800 кДа). Объём клубков в Θ-растворителе возрастает по сравнению с объёмом глобул в несколько раз: $1.28^3 = 2.1$ (10 кДа), $1.83^3 = 6.13$ (100 кДа), 11.7 (400 кДа), 16.19 (800 кДа). Если сравнить кривые 1 и 2, кривые 1 и 3 (рис. 7), то отношение радиуса клубка к радиусу глобулы и объёма клубка к объёму глобулы в изученных растворителях значительно меньше, чем для Θ-растворителя (кривая 4): 1.35 (2.47) – 100 кДа, 1.427 (2.9) – 400 кДа (кривые 2 и 1); 1.37 (2.58) – 100 кДа, 1.64 (4.43) – 400 кДа (кривые 3 и 1). Видно, что макромолекулярный клубок в изученных растворителях содержит большой объём ПММА: от 40.0 об.% (100 кДа) до 23.0 об.% (400 кДа), поэтому подобные макромолекулярные клубки одновременно можно отнести и к глобулам, то есть назвать их наночастицами. Вероятно, в данных растворителях энергия взаимодействия между фрагментами макромолекул несколько больше энергии

взаимодействия между молекулами растворителя и макромолекулами (показатели степенных функций меньше 0.5). В Θ -растворителе эти энергии взаимодействия выравниваются (показатель степенной функции ~ 0.5), то есть изученные бинарные синергические смеси спирт:вода при данных температурных условиях являются худшими растворителями ПММА, чем Θ -растворитель при Θ -температуре. Отметим, что наночастицы, образующиеся при растворении субмикронных латексных частиц ПММА с $M_w = 413.7$ кДа и широким PDI = 2.17, значительно больше по размеру 15–43 нм, чем наночастицы, полученные растворением образцов полимера с узким PDI = 1.05–1.2 (рис. 7, кривая 1). Возможно, это связано с большей концентрацией полимера в растворе и с объединением нескольких макромолекул в одну наночастицу. Механизм синергического действия бинарной смеси спирт:вода при растворении ПММА в настоящее время не известен. Можно предположить, что объединённые водородными связями молекулы спирта и воды более интенсивно взаимодействуют с полярными карбонильными группами, ослабляя диполь-дипольные взаимодействия фрагментов макромолекул. С другой стороны, гидрофобные взаимодействия метильных групп спиртов с метильными группами полимера уменьшают взаимодействия между фрагментами макромолекул. Возможно, гидрофобные взаимодействия играют роль «смазки», уменьшая потенциальный барьер вращения и перемещения соседних фрагментов относительно друг друга. Суммарное действие полярных и гидрофобных взаимодействий проявляется в синергизме смесей спирт:вода при растворении ПММА.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Мы изучаем двухкомпонентные однослойные покрытия, состоящие из наночастиц диоксида кремния и органической добавки. Поскольку целевые тонкоплёночные нанокомпози́ты применяются для увеличения светопропускания стекла, то особое внимание уделяется следующим этапам их синтеза:

1. Стёкла, с нанесёнными органо-неорганическими нанокомпози́тными плёнками, должны обладать лучшим светопропусканием по сравнению со стеклом без покрытия в интервале длин волн 300–1100 нм.

2. Вводимая органическая добавка должна термически распадаться до соответствующих газообразных продуктов в температурном интервале 300–500°C.

3. После термического отжига добавки должно образовываться прозрачное покрытие на основе нанопористого SiO₂, характеризующееся низким показателем преломления ($n = 1.23$ – 1.38), хорошим просветляющим эффектом (максимальное светопропускание 96.0–99.0%) и высокой абразивостойкостью.

Были синтезированы новые прозрачные золь-композиции из золя диоксида кремния, с содержанием органических добавок, таких как наночастицы ПММА размером ~ 80 нм, АЛМ-10;7;2; ППГ-425–4000 и F127. Из данных золь-композиций методом *dip-coating* получены органо-неорганические нанокомпозитные тонкие плёнки на стекле. В качестве примера представлены результаты экспериментов, проведённых с нанокомпозитами, полученными на основе золь-композиций с добавками ПММА и F127.

Так как первое требование, которое мы предъявляем нашим нанокомпозитным плёнкам это прозрачность, то далее используя метод электронной спектроскопии, было изучено светопропускание исследуемых нанокомпозитов в ближнем УФ-диапазоне, видимой области и ближней ИК-области. На рис. 8 представлены кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стекла с покрытием, полученным из золей SiO_2 , содержащего наночастицы ПММА (80 нм, 2 мас.%), а оболочка – SiO_2 при $T = 100^\circ\text{C}$.

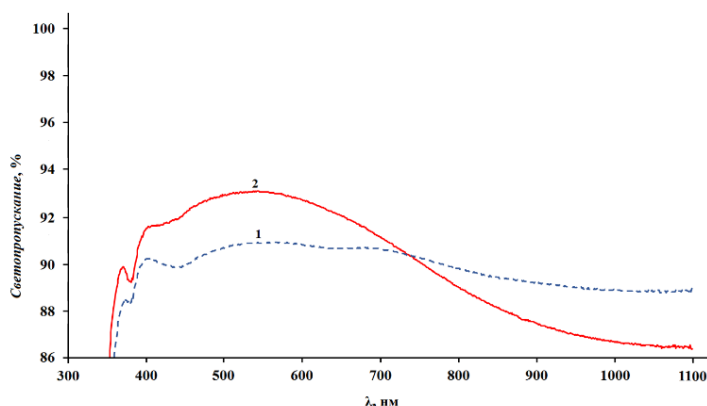


Рис. 8. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стекла с покрытием, полученным из золя SiO_2 , содержащего наночастицы ПММА ($T = 100^\circ\text{C}$):
1 – стекло без покрытия; 2 – 2 мас.%

Из рис. 8 видно, что максимальное светопропускание силикатного стекла при длине волны 520 нм составляет 91.0% (кривая 1). Кривая светопропускания стекла с нанокомпозитным покрытием лежит выше кривой светопропускания стекла без покрытия, что свидетельствует о прозрачности нанокомпозитной плёнки. На рис. 9 приведены кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей SiO_2 с добавкой F127 различной концентрации ($T = 100^\circ\text{C}$).

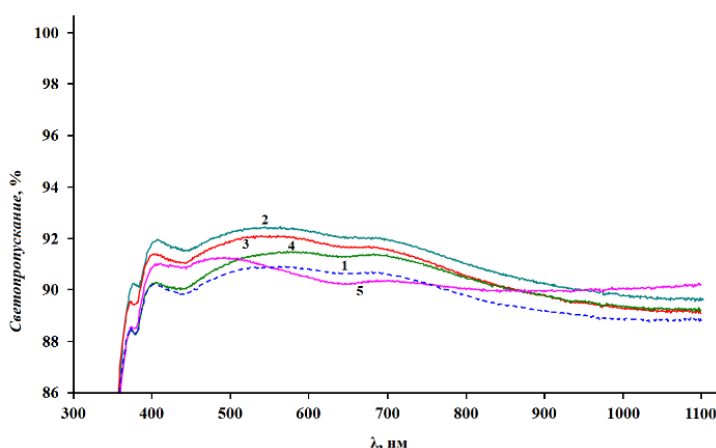


Рис. 9. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей SiO_2 с добавкой F127 различной концентрации ($T = 100^\circ\text{C}$):
1 – стекло без покрытия;
2 – 0.5 мас.%; 3 – 1.5 мас.%;
4 – 2.0 мас.%; 5 – 4.0 мас.%

С увеличением концентрации F127 светопропускание стекла с покрытием ухудшается. Все нанокompозитные плёнки являются прозрачными, поскольку во всех случаях соответствующие кривые светопропускания стёкол с покрытиями лежат выше кривой светопропускания стекла. Однако светопропускание стёкол с нанокompозитными покрытиями не превышает 94.0%. Очевидно, это связано с малой разницей показателя преломления стекла и покрытия. Для того, чтобы увеличить разницу между показателями преломления стекла и покрытия (покрытие должно иметь значительно меньший показатель преломления, чем стекло) и достигнуть хорошего просветляющего эффекта необходимо органические добавки в органо-неорганических покрытиях заменить на воздух, который имеет наименьший показатель преломления, равный единице.

На рис. 10 представлен график зависимости объёмного содержания воздуха в нанопорах плёнки диоксида кремния от показателя преломления.

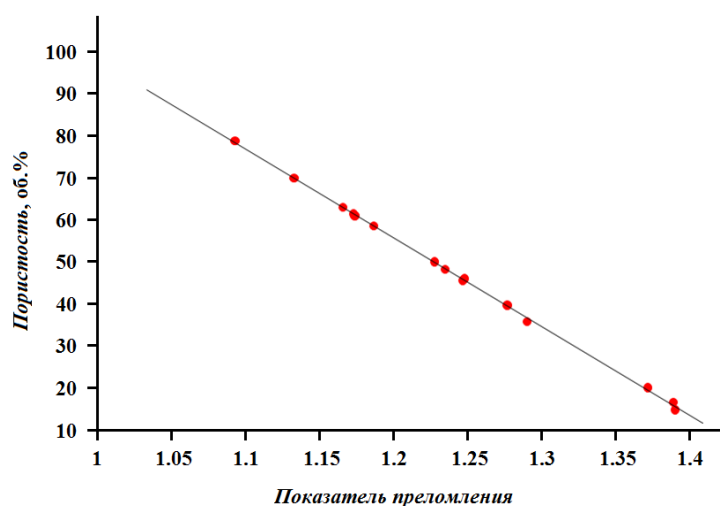


Рис. 10. Зависимость содержания воздуха (об.%) в нанопорах просветляющего покрытия, полученного на основе SiO_2 , от показателя преломления

Из рис. 10 следует, что для достижения показателя преломления 1.20–1.33 просветляющее нанопористое покрытие из диоксида кремния должно содержать в порах 30.0–55.0 об.% воздуха. При этом размер пор не должен превышать 100 нм, так как по закону Рэлея будет наблюдаться рассеяние света, и плёнка помутнеет. Лучше, если размер пор не превышает 1/10 длины волны солнечного излучения. Если принять, что максимум энергии солнечного излучения приходится на диапазон длин волн 500–600 нм, то оптимальный размер пор не должен превышать 60 нм.

Для получения мезопористого нанокompозитного покрытия органическую добавку в органо-неорганическом покрытии удаляли путём нагревания при температуре 300–500°C, при которой происходит термическое разложение органических соединений. С этой целью нами был осуществлён термогравиметрический (ТГ) анализ добавок. Результаты ТГ-анализа показали, что введение добавок в золь-композиции для просветляющего покрытия должно обеспечить максимальный просветляющий эффект стекла уже при $T = 350^\circ\text{C}$.

3. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

После термического отжига нанокомпозитных покрытий с органическими добавками были изучены спектральные характеристики полученных покрытий на основе нанопористого диоксида кремния. На рис. 11 приведены кривые светопропускания стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными после термического отжига нанокомпозитных покрытий на основе золя диоксида кремния, содержащего наночастицы типа «ядро-оболочка». Ядром являются наночастицы ПММА.

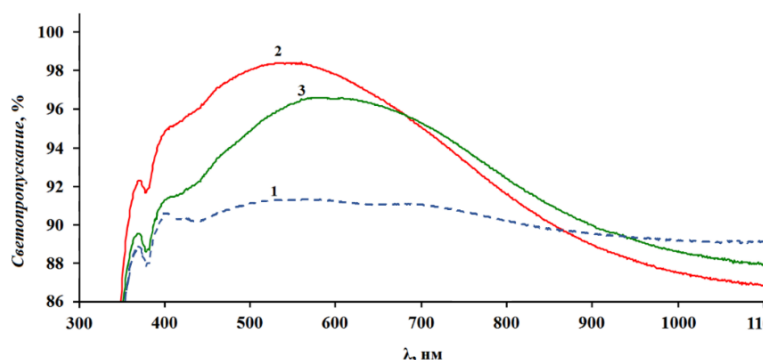


Рис. 11. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя SiO_2 и ПММА ($T = 400^\circ\text{C}$):
1 – стекло без покрытия;
2 – 1.0 мас.%; 3 – 2.0 мас.%,
размер частиц 80 нм

Как видно из приведенного рис. 11, введение в золь SiO_2 наночастиц ПММА приводит к увеличению светопропускания, максимальное значение которого (98.5 %) достигается при 1.0 мас.% частиц ПММА. Важно отметить, что при содержании в золе SiO_2 2.0 мас.% наночастиц ПММА наблюдается снижение максимума светопропускания по сравнению с 1.0 мас.%.

Далее изучены светопропускание пористых покрытий, полученных на основе золь-композиций SiO_2 и добавки F127 различной концентрации. Удаление добавки осуществляли при температуре $300\text{--}500^\circ\text{C}$. В табл. 2 приведены данные электронной спектроскопии, согласно которым просветляющая способность полученных плёночных покрытий возрастает с увеличением концентрации F127 в исходном золе. Так, стёкла с покрытиями, полученными на основе композиций, содержащих F127 с концентрацией 0.0–5.5 мас.% при $T = 500^\circ\text{C}$ демонстрируют рост светопропускания с 92.5% до 98.3% при увеличении содержания блок-сополимера в растворе до 5.5 мас.% (рис. 12).

Просветляющая способность такого типа покрытий обусловливается формированием на основе блок-сополимера F127 мезопористой структуры SiO_2 , образующегося при гидролизе тетраэтоксисилана, причём размер наночастиц увеличивается с повышением концентрации блок-сополимера. При отверждении полученных образцов темплатный F127 удаляется, формируя мезопористый каркас SiO_2 , структура которого обеспечивается сшиванием наночастиц между собой. Таким образом, увеличение содержания F127 влечёт за собой повышение пористости покрытия и, как следствие, снижение показателя преломления (табл. 3).

Таблица 2

Оптические свойства стёкол с покрытиями, отверждёнными при различных температурах, полученными на основе золя SiO_2 и добавки F127 разной концентрации

C, мас.%	500°C		400°C		300°C	
	Максимум светопропускания, %	λ , нм	Максимум светопропускания, %	λ , нм	Максимум светопропускания, %	λ , нм
0	92.5	510	92.8	517	92.7	533
1.7	92.7	517	93.1	516	93.4	523
2.5	93.9	513	94.5	516	93.8	538
3	97.2	510	97.3	524	97.0	576
4	97.7	558	97.8	583	97.9	676
5	98.2	580	97.7	684	98.1	692
5.5	98.3	672	98.0	692	97.6	724

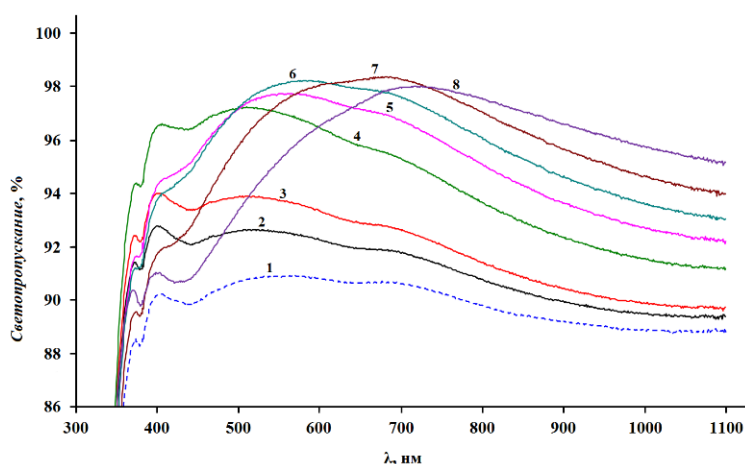


Рис. 12. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя SiO_2 и F127 ($T = 500^\circ\text{C}$):
 1 – стекло без покрытия; 2 – 0.9 мас.%;
 3 – 1.7 мас.%; 4 – 2.5 мас.%;
 5 – 3 мас.%; 6 – 4 мас.%;
 7 – 5 мас.%; 8 – 5.5 мас.%

Таблица 3

Зависимость показателя преломления и толщины нанопористого покрытия на основе золя SiO_2 и добавки F127 от концентрации добавки

C, мас.%	Вязкость, сП	Показатель преломления, n			Толщина покрытия, нм		
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
0	2.25	—	—	1.447	—	—	50.4
0.9	2.59	—	—	1.456	—	—	55.0
1.7	3.00	—	—	1.436	—	—	89.0
2.5	3.39	1.400	1.412	1.416	109.8	97.7	97.7
3.0	3.40	1.396	1.390	1.375	148.3	112.9	112.8
4.0	4.26	1.335	1.356	1.362	164.0	149.3	134.1

5.0	4.74	1.326	1.330	1.333	176.6	162.3	152.0
-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Дальнейшее увеличение содержания F127 до 5.5 мас.% приводит к падению светопропускания вследствие значительного разрыхления и нарушения мезопористой структуры, показатель преломления несколько возрастает.

Известно, что длина волны, для которой наблюдается максимум светопропускания прямо пропорциональна показателю преломления и толщине однослойного просветляющего покрытия ($\lambda = 4nd$). С увеличением концентрации блок-сополимера в растворе вязкость последнего возрастает (табл. 3), содержание F127 в плёнке увеличивается, что в итоге приводит к увеличению толщины покрытия. Таким образом, с ростом концентрации F127 в растворе максимум светопропускания полученных стёкол сдвигается в длинноволновую область.

На рис. 13 и 14 представлены кривые светопропускания нанопористых покрытий, полученных при температуре отжига 400°C и 300°C.

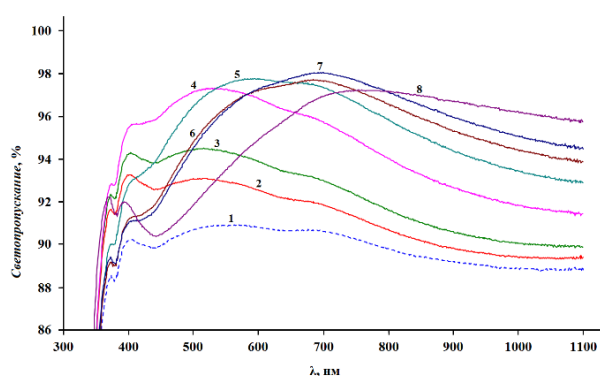


Рис. 13. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя SiO₂ и F127 ($T = 400^\circ\text{C}$):

1 – стекло без покрытия; 2 – 0.9 мас.%;
3 – 1.7 мас.%; 4 – 2.5 мас.%; 5 – 3.0 мас.%;
6 – 4.0 мас.%; 7 – 5.0 мас.%; 8 – 5.5 мас.%

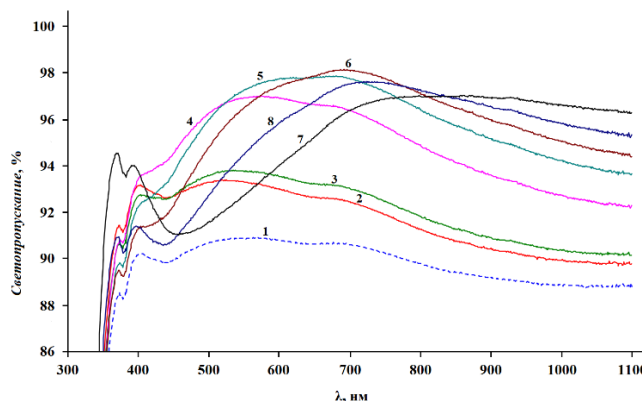


Рис. 14. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя SiO₂ и F127 ($T = 300^\circ\text{C}$):

1 – стекло без покрытия; 2 – 0.9 мас.%;
3 – 1.7 мас.%; 4 – 2.5 мас.%; 5 – 3.0 мас.%;
6 – 4 мас.%; 7 – 5 мас.%; 8 – 5.5 мас.%

При понижении температуры отжига образцов стекла с нанесенными плёночными покрытиями (рис. 14) показатель преломления снижается (табл. 3). Предположительно это происходит вследствие образования менее плотной структуры покрытия при более низкой температуре. Образцы с более высокой концентрацией блок-сополимера (табл. 3, $C = 3.0\text{--}5.0$ мас.%, $T = 400^\circ\text{C}$) наоборот демонстрируют ослабление светопропускания в этих условиях, что свидетельствует о ещё большем разрыхлении и нарушении мезопористой структуры плёнки.

4. ИЗУЧЕНИЕ ТВЁРДОСТИ ПОКРЫТИЙ

На примере нанопористых покрытий, полученных из золь SiO₂ с добавкой F127, изучена зависимость твёрдости просветляющих покрытий от концентрации добавки F127 и от температуры отжига плёнки (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость твёрдости нанопористых покрытий от концентрации F127
и температуры отжига плёнки

C, мас.%		0	0.9	1.7	2.5	3.0	4.0	5.0
Твёрдость	500°C	9Н	9Н	9Н	8Н	4Н	1Н	5В
	400°C	9Н	9Н	9Н	4Н	2В	5В	5В
	300°C	9Н	9Н	8Н	2Н	2В	5В	5В

Обнаружена «пограничная» концентрация блок-сополимера (3.0 мас.%), меньше которой твёрдость получаемых образцов высокая (8Н–9Н), а дальнейшее повышение содержания полимера до 5.0 мас.% приводит к резкому снижению твёрдости вплоть до 5В, причём как при высокой ($T = 500^\circ\text{C}$), так и при более низких ($T = 400^\circ\text{C}$ и $T = 300^\circ\text{C}$) температурах.

На рис. 15 представлен график зависимости твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стекла с нанопористыми покрытиями, полученных из золь SiO₂ с добавкой F127. Приемлемая для практического использования твёрдость покрытия 4Н имеют покрытия с максимумом светопропускания $\sim 97\%$. На рис. 16 в качестве примера приведены фотографии стёкол с нанопористыми просветляющими покрытиями.

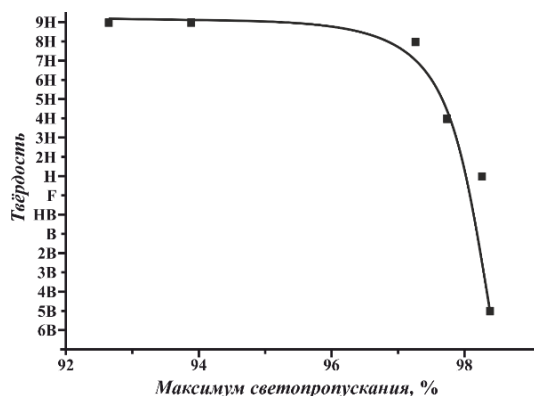


Рис. 15. Зависимость твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стёкол с покрытиями, полученными из золь SiO₂ и F127

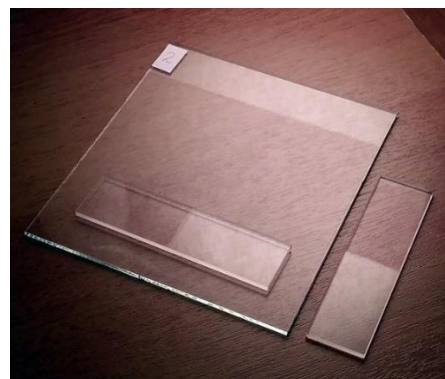


Рис. 16. Фотографии стёкол с просветляющими нанопористыми покрытиями

ВЫВОДЫ

1. Получены латексы ПММА с узким распределением наночастиц по размеру. Показано, что с увеличением концентрации ионогенного ПАВ (Диспонил AES 60, ДСН, ЦТАБ) средний размер образующихся частиц латекса резко уменьшается с 200 до 15–25 нм. Неионогенные ПАВ (АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2) не стабилизируют латексные частицы ПММА. Разработан метод синтеза наночастиц ПММА размером 15–50 нм с концентрацией 1.0–2.5 мас.% в растворах *i*-PrOH:H₂O (80.0:20.0 об.%) при температуре 25°C и в *t*-BuOH:H₂O (85.0:15.0 об.%) при 30°C из частиц субмикронного размера.
2. Синтезированы золь-композиции диоксида кремния, содержащие органические добавки АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с ММ=425–4000, амфифильный блок-сополимер F127, наночастицы ПММА и сополимеры ММА с ДМАЭМАК и МОПТМС.
3. Получены органо-неорганические нанокомпозитные плёнки на силикатном стекле на их основе. Установлено, что кривые светопропускания стекла с плёнками нанокомпозитов лежат выше кривых светопропускания стекла в интервале длин волн 300–1100 нм. Термогравиметрическим методом показано, что все добавки полностью распадаются до $T = 500^\circ\text{C}$, при этом ППГ-425 и F127 полностью распадаются при $T = 350^\circ\text{C}$. Определены температуры начала и максимальные скорости термического распада органических добавок.
4. Нагреванием ($T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$) органо-неорганических нанокомпозитных плёнок на силикатном стекле получены нанопористые просветляющие покрытия на основе SiO₂. Максимум светопропускания стекла с покрытием 99% при введении 3 мас.% ПАВ (метод *EISA*) и 5 мас.% полимерных наночастиц. Изучена твёрдость стекла с нанопористыми просветляющими покрытиями. Оптимальная для практического использования твёрдость покрытия 4Н достигается при максимуме светопропускания не выше 97%.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Троицкий, Б.Б. Просветляющие покрытия на силикатном стекле, полученные из золь-гелей диоксида кремния с добавками полипропиленгликолей и при температуре отжига геля 200 градусов Цельсия. / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, Л.В. Хохлова, М.А. Лопатин, Т.И. Лопатина, Ю.В. Чечет // Журнал прикладной химии. – 2013, Т. 86, № 3, С. 340–344.
2. Троицкий, Б.Б. Новые просветляющие покрытия на силикатном стекле из золь-гелей диоксида кремния, содержащего неионогенное ПАВ и олигоэфир на основе окиси этилена. / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, Л.В. Хохлова, М.А. Лопатин, Т.И. Лопатина, Ю.В. Чечет // Журнал прикладной химии. – 2013, Т. 86, № 4, С. 525–529.
3. Троицкий, Б.Б. Получение просветляющих покрытий из мезопористого диоксида кремния на силикатном стекле при пониженных температурах обжига геля / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, М.А. Лопатин, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, Л.В. Хохлова, Т.И. Лопатина, Ю.В. Чечет // Физика и химия стекла. – 2013, Т. 39, № 5, С. 715–722.
4. Морозов, А.Г. Получение просветляющих покрытий из диоксида кремния на стекле золь-гель методом в присутствии блок-сополимера Pluronic® F127 / А.Г. Морозов, Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, Т.И. Лопатина, М.А. Батенькин, И.Л. Федюшкин // Журнал прикладной химии. – 2016, Т. 89, № 1, С. 77–82.
5. Троицкий, Б. Б. Определение размера частиц латексов при эмульсионной полимеризации метилметакрилата с небольшими концентрациями эмульгаторов / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, А.Н. Конев, И.Л. Федюшкин // Журнал прикладной химии. – 2016, Т. 89, № 7, С. 942–946.
6. Троицкий, Б.Б. Получение наночастиц полиметилметакрилата диаметром 15 – 50 нм из латексных частиц субмикрометрового размера / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, Ю.Е. Беганцова, М.А. Новикова, А.Н. Конев, И.Л. Федюшкин // Журнал прикладной химии. – 2019, Т. 92, № 7, С. 875–880.

Патенты

1. Троицкий, Б.Б. Способ получения наночастиц полиалкил(мет)акрилатов, сополимеров алкил(мет)акрилатов / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, М.А. Новикова, Ю.Е. Беганцова, А.Н. Конев, И.Л. Федюшкин // Патент РФ № 2693045. – 01.07.2019.

1. **Локтева, А.А.** Получение просветляющих покрытий из мезопористого диоксида кремния на силикатном стекле при пониженных температурах «отжига» геля / **А.А. Локтева** // XVIII Нижегородская сессия молодых учёных. Технические науки. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. Март 19 – 22. 2013. С. 128.
2. **Lokteva, A.A.** Obtaining nanoparticles type of core-shell, in which the core – polymer and the shell-silicon dioxide / **A.A. Lokteva**, M.A. Baten`kin // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”. Book of abstracts. N. Novgorod. September 1 – 7. 2013. P. P50.
3. Troitskii, B.B. Obtaining of antireflective coatings on the basis of nanoporous silicon dioxide at low temperature annealing gel / V.N. Denisova, **A.A. Lokteva**, M.A. Novikova, M.A. Lopatin, T.I. Lopatina, Yu. Chechet // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”. Book of abstracts. N. Novgorod. September 1 – 7. 2013. P. O33.
4. **Локтева, А.А.** Получение просветляющих покрытий из мезопористого диоксида кремния на силикатном стекле при пониженных температурах «отжига» геля с повышенной твёрдостью / **А.А. Локтева** // XIX Нижегородская сессия молодых учёных. Естественные и математические науки. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. Март 19 – 22. 2014. С. 87.
5. Троицкий, Б.Б. Нанокomпозиты полимеры (олигомеры)-диоксид кремния-синтез нанопористых просветляющих покрытий на оптических материалах / Б.Б. Троицкий, **А.А. Локтева**, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, Т.И. Лопатина, Ю.В. Чечет, М.А. Батенькин // Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014». Сборник тезисов стендовых докладов. Том I. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Москва. Январь 27 – 31. 2014. С. 283.
6. **Локтева, А.А.** Получение поли-1Н, 1Н, 5Н-октафлуоропентилакрилата различной молекулярной массы в присутствии RAFT-агента / **А.А. Локтева** // XX Нижегородская сессия молодых учёных. Естественные и математические науки. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. Март 19 – 22. 2015. С. 92.
7. **Lokteva, A.A.** The using of amphiphilic block copolymers as the core for core-shell nanoparticles type obtaining / **A.A. Lokteva**, M.A. Novikova, V.N. Denisova // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges. Book of abstracts. N. Novgorod. September 18 – 23. 2015. P. P68.

8. **Lokteva, A.A.** Preparation of the latex particles in emulsion polymerization of methyl methacrylate with low emulsifier concentrations / **A.A. Lokteva**, V.N. Denisova, M.A. Novikova, A.N. Konev, I.L. Fedyushkin // 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists – "Modern Problems of Polymer Science". Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg November 14 – 17. 2016. P. 61.
9. **Lokteva, A.A.** Preparation of transparent thin film of nanocomposites based on silica dioxide with ALM-10, ALM-7, ALM-2 additives / **A.A. Lokteva**, B.B. Troitskii // 14th International Saint Petersburg Young Scientists Conference – "Modern Problems of Polymer Science". Book of abstracts. Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg November 12 – 14. 2018. P. 96.
10. Lenshina, N.A. Obtaining of transparent nanocomposite films on the basis of silica dioxide sol with additives of different molecular weight polypropylene glycol / N.A. Lenshina, **A.A. Lokteva**, B.B. Troitskii // 14th International Saint Petersburg Young Scientists Conference – "Modern Problems of Polymer Science". Book of abstracts. Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg November 12 – 14. 2018. P. 96.
11. Zakharina, M.Yu. Thin film nanocomposite coatings based on silicon dioxide and Pluronic®F127-Copolymer / M.Yu. Zakharina, **A.A. Lokteva**, B.B. Troitskii // 14th International Saint Petersburg Young Scientists Conference – "Modern Problems of Polymer Science". Book of abstracts. Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg November 12 – 14. 2018. P. 103.