

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА

На правах рукописи

УДК 541.64 : 539.2

ЖИРОВ Денис Николаевич

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ
ЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ И СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2006

Работа выполнена в Институте элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители: кандидат химических наук, в.н.с. зав. групп.
Петр Максимилианович Валецкий

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
зав. групп.
Краснов Александр Петрович

кандидат химических наук, с.н.с., зав. лаб.
Волков Владимир Владимирович

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН

Защита состоится " 14 " декабря 2006 г. в 10.00 час на заседании
Диссертационного совета К002.250.02 в Институте элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991 Москва, ул. Вавилова,
д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан " 9 " ноября 2006 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета К002.250.02,

кандидат химических наук



А.Ю. Рабкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стабилизация неорганических наночастиц с помощью высокомолекулярных соединений – важнейший раздел современной науки о нанокompозитах, исследующий закономерности дисперсных систем с сильно развитой межфазной поверхностью, их кинетическую и агрегативную устойчивость, разнообразные поверхностные явления на межфазных границах. Нанокompозитные материалы, включающие неорганические наночастицы, сформированные в наноструктурированном полимерном окружении, вызывают постоянно растущий интерес, благодаря уникальным физическим и химическим свойствам соединений в наноразмерном состоянии (каталитическим, магнитным, сенсорным и др.).

Основной проблемой синтеза нанокompозитных материалов является обеспечение надлежащего контроля над образованием, размером и полидисперсностью наночастиц. Среди всего многообразия существующих методов стабилизации наночастиц металлов использование наноструктурированных полимерных систем занимает особое место. Наличие в последних наноструктур (регулярных микрогетерогенностей нанометровых размеров) дает исследователям тонкий инструмент для контроля над ростом наночастиц, их структурой распределением частиц по размерам и варьированием межфазных взаимодействий на поверхности частиц. Такие наноструктуры в полимерах служат “нанореакторами”, в которых происходят все процессы зарождения и формирования наночастиц. В качестве наноструктурированных полимерных систем могут выступать нанопористые сшитые полимерные сетки, мицеллы амфифильных блок-сополимеров (аБС), нанопоры в полислоях полиэлектролитов, нанопористые пленки, микро- и мезопористые поверхности, в том числе и у неорганических материалов. Это, в свою очередь, является базой для конструирования термодинамически стабильных гибридных материалов, наноразмерной структуры и упорядоченности, состоящих из соответствующих матриц, и закрепленных на них наночастиц самого различного состава и строения.

Изучение процессов формирования наноразмерных частиц в нанопористых полимерных системах позволяет установить основные закономерности зарождения и роста частиц, а также определить каким образом структура и состав металлополимерных композитов влияют на их свойства.

Целью работы является (1) разработка новых нанокompозитных материалов на основе содержащих наноструктурные образования полимерных матриц типа (1а) коллоидов блок-сополимеров и (1б) нанопористых тонких пленок; (2) изучение процессов формирования наночастиц в упомянутых полимерных системах с целью установления основных закономерностей их

зарождения и роста для создания наноструктур с заданной морфологией; (3) комплексное исследование структуры и свойств, гибридных нанокомпозитов для установления взаимосвязи между условиями синтеза, строением и свойствами нанокомпозиционных материалов.

Научная новизна работы. Предложены и реализованы методы синтеза новых полимерных нанокомпозитов, содержащих наноразмерный сульфид молибдена и палладий. оказано, что в зависимости от условий синтеза возможны различные способы иммобилизации наночастиц в мицеллах – ядре или короне. Обнаружено, что гибридные мицеллярные системы с наночастицами сульфида молибдена проявляют высокие противоионные и антифрикционные свойства. Выявлено, что область локализации наночастиц в мицеллах и плотность мицеллярных структур существенно влияют на трибологические свойства нанокомпозитов.

Впервые получены наночастицы палладия в нанопористом ультратонком слое композитной пленки. Изучено влияние условий синтеза на структуру и свойства нанокомпозитов. Обнаружено, что нанокомпозиты с наночастицами палладия обладают сенсорными свойствами, проявляя высокую чувствительность к присутствию молекул водорода в газовой фазе. Свойства таких композитов определяются не только наноразмерным строением введенных частиц, но и структурной организацией наночастиц в полимерной матрице.

Практическая значимость работы. Разработаны новые эффективные наноструктурированные присадки с применением наноразмерных частиц сульфида молибдена к минеральным моторным маслам, обеспечивающие хорошие трибологические свойства при низком содержании молибдена (500 ppm). На основе отечественных промышленно доступных композитных пленок (КМП), получены палладиевые нанометаллкомпозитные химические сенсоры, обладающие высокой чувствительностью к содержанию в газовой фазе водорода (0.05 об.%). Показана эффективность использования комплексного методологического подхода (атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и другие) при исследовании структуры и свойств нанокомпозитов.

Апробация работы. Основные положения работы были представлены на международной конференции “INEOS 50: Modern trends in organoelement and polymer chemistry” (Москва, июнь 2004); международной конференции Американского химического общества “Polymeric Materials: Science and Engineering (PMSE), Assembly and Applications of Soft Interfaces, Nanoparticles and Properties of Thin Films” (Нью-Йорк, сентябрь 2003); на Всероссийской студенческой конференции по химии и физике полимеров, (Пушино, июнь 2001); на V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования

наноматериалов и наносистем” (РСНЭ НАНО), (Москва, ноябрь 2005); на совместной конференции Научного Совета РАН по высокомолекулярным соединениям и Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, “Малый полимерный конгресс - IX Конференция студентов и аспирантов”, (Москва, декабрь, 2005); на XIII Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”, (Яльчик, июнь 2006).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 3 статьи и 6 тезисов.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Основной текст изложен на 146 страницах, включая 55 рисунков, 10 таблиц и 12 схем. Список цитируемой литературы содержит 221 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отмечены современные тенденции и задачи, а также пути их разрешения.

В первой главе “Литературный обзор” проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе сведения о методах получения и физико-химических свойствах металлосодержащих наноразмерных частиц, приведена классификация наноструктур. Показаны основные способы получения наночастиц металлов и их соединений, а также возможные способы их стабилизации в полимерных матрицах. Особое внимание уделено формированию наноразмерных частиц в мицеллах амфифильных блок-сополимеров, а также в полимерных пленках и наноразмерных полостях полимерной матрицы. Обсуждаются свойства полимерных композитных материалов, содержащих нанодисперсные частицы неорганической природы.

Во второй главе “Экспериментальная часть” приведены характеристики основных материалов и веществ, использованных в работе, методы и условия проведения экспериментов, а также методы исследования полученных нанокompозитов.

Реактивы. В диссертации перечислены и охарактеризованы различные блок-сополимеры, композитные полимерные пленочные материалы (КМП), соединения переходных металлов, являвшиеся исходными компонентами для получения наночастиц металлов и их соединений, использованные реактивы, растворители, а также указаны методы их очистки.

Условия экспериментов, оборудование и методы исследования. Подробно описаны методы получения металлосодержащих полимерных систем на основе аБС и КМП, приведены методы исследования их структуры, состава, трибологических и сенсорных свойств.

В третьей главе “Обсуждение результатов” излагаются объективные данные, полученные различными физико-химическими методами, их интерпретация и обсуждаются результаты экспериментов по получению и исследованию трибологических и сенсорных свойств наноструктурированных металлополимерных систем на основе аБС и КМП, содержащих соответственно наночастицы сульфида молибдена и палладия.

1. Наночастицы сульфида молибдена в мицеллах амфифильных блок-сополимеров: полистирол-полибутадиена и полистирол-полиизобутилена: синтез и исследование трибологических свойств.

В диссертационной работе поставлена актуальная научная задача, состоящая в разработке методов синтеза нанодispersных частиц сульфида молибдена в мицеллах аБС, позволяющих сочетать свойства двух различных систем: возможность реализации тонкого контроля над морфологией наночастиц и ценные трибологические. Были исследованы синтез и свойства наночастиц сульфида молибдена, стабилизированных в блок-сополимерных матрицах полистирол-полиизобутилена (ПС-б-ПИБ) и полистирол-полибутадиена (ПС-б-ПБ) с различной молекулярной массой и структурой блоков (таблица 1). Блок-сополимер ПС-б-ПБ-1 содержал в структуре полибутадиенового блока (ПБ-1) 89% 1,2 звеньев, а ПС-б-ПБ-2 (ПБ-2) – 90% 1,4 звеньев. Эти блок-сополимеры в селективном растворителе н-гептане образуют мицеллы, ядро которых формируется нерастворимым полистирольным (ПС) блоком, а корона – растворимыми ПБ и полиизобутиленовым (ПИБ) блоками.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров.

Полимер*	$M_w(\text{ПС})$	$M_w(\text{ПБ или ПИБ})$	M_w/M_n	доля ПБ или ПИБ, вес.%
ПС ₁₆₃ -б-ПБ ₅₆ -1	17000	3000	1.04	15.00
ПС ₁₉₂ -б-ПБ ₈₈₉ -2	20000	48000	1.05	70.59
ПС ₁₆ -б-ПИБ ₂₄₈	1700	13900	1.1	89.10

* данные ГПХ и светорассеяния.

Формирование макрокомплексов карбонила молибдена (прекурсор сульфида молибдена) в мицеллах амфифильных блок-сополимеров является необходимым и важным этапом в процессе контролируемого синтеза наночастиц сульфида молибдена, так как только в этом случае обеспечивается закрепление карбонила молибдена в полимерной матрице. Получение блок-сополимерных нанокомпозитов без предварительной стадии синтеза карбониллов молибдена приводило к формированию агрегатов наночастиц сульфида молибдена высокой степени полидисперсности и как следствие полученные коллоидные растворы были седиментативно неустойчивы. Поэтому для контролируемого синтеза

наночастиц сульфида молибдена необходимо знать, как влияют условия реакции комплексообразования на состав макрокомплексов карбонила молибдена для каждой блок-сополимерной матрицы.

1.1. Получение макрокомплексов карбонила молибдена в мицеллярных блок-сополимерных матрицах ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ.

Получение наночастиц сульфида молибдена в мицеллах ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ осуществлялось постадийно. На первой стадии, посредством комплексообразования при УФ-облучении проводилась иммобилизация Мо-карбонильных комплексов в мицеллы амфифильных блок-сополимеров. На второй стадии, при термической обработке сероводородом при нагревании мицеллярных растворов макрокомплексов карбонила молибдена происходило формирование наночастиц сульфида молибдена переменного состава (MoS_x , где $x = 1 \div 2$), иммобилизованных в мицеллах блок-сополимеров (рис. 1, приведен пример образования наночастиц в ядре и короне мицелл).

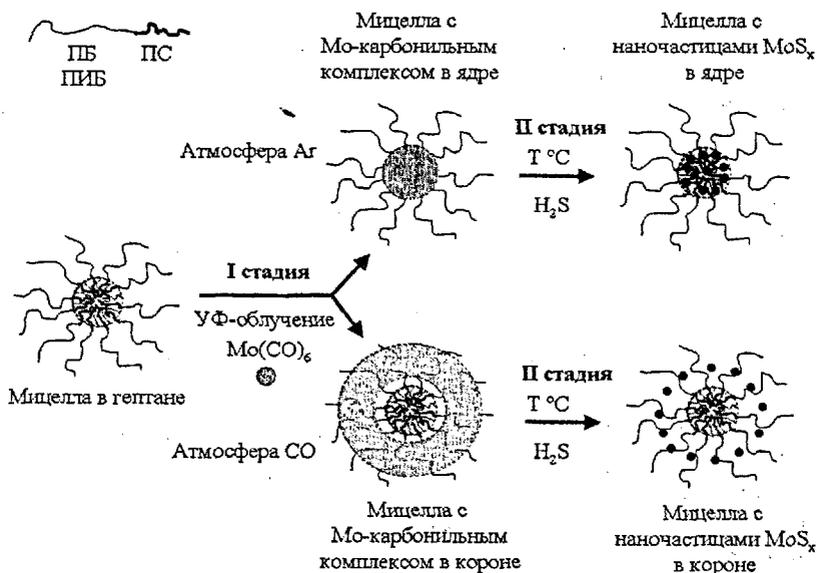


Рис.1. Схема синтеза наночастиц MoS_x в мицеллах амфифильных блок-сополимеров.

Взаимодействие молибденового прекурсора ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) протекает как с олефиновыми (ПБ), так и с ареновыми (ПС) группами. Если оба блока обладали функциональными группами обоих типов (например, ПС-б-ПБ), то макрокомплексы карбонила молибдена имели возможность формироваться как в

Показано, что реакция комплексообразования $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с мицеллярной аБС матрицей ПС-6-ПИБ в атмосфере Ag приводит к формированию макрокомплексов карбонила молибдена типа $\text{AgMo}(\text{CO})_3$, причем частоты $\nu(\text{CO})$ 1885, 1966 см^{-1} полностью совпадают с литературными данными для низкомолекулярных ареномолибдентрикарбонильных комплексов.

Таким образом, очевидно, что целенаправленное изменение состава атмосферы реакции (СО или Ag) позволяет избирательно формировать макрокомплексы карбонила молибдена в короне или в ядре блок-сополимерных мицелл (рис. 1).

1.1.2. Влияние продолжительности УФ-облучения, концентрации блок-сополимеров, соотношения реагирующих компонентов на состав макрокомплексов карбонила молибдена в коллоидных мицеллярных растворах ПС-6-ПБ и ПС-6-ПИБ.

Для всех блок-сополимерных систем, независимо от атмосферы реакции, наблюдалось повышение содержания Mo с увеличением продолжительности реакции комплексообразования (рис. 3). Зависимость содержания Mo от продолжительности реакции носит нелинейный характер и, несмотря на быстрое увеличение содержания Mo в первые часы реакции, кривые зависимостей достигают предельных значений. Это связано с тем, что УФ-облучение может приводить не только к формированию макрокомплексов, но и к их разложению. Вероятно, что при длительном УФ-облучении скорость реакции распада и образования макрокомплексов достигают близких значений, что проявляется в виде падения общей скорости реакции комплексообразования и появления плато. Следует отметить, что для аБС матрицы ПС-6-ПБ-1 при концентрации Mo 6.7 мас. % и 4.2 мас. %, в атмосфере СО и Ag соответственно, наблюдалось выпадение образцов в осадок из реакционного раствора в процессе реакции. Предполагается, что это связано с седиментативной неустойчивостью мицелл блок-сополимеров в растворе при данных условиях.

Показано, что мицеллярная структура блок-сополимеров играет важную роль в ходе проведения реакции комплексообразования. В коллоидных мицеллярных растворах плотность мицелл и расположение реагирующих групп в самих мицеллах может предопределять кинетику процесса реакции комплексообразования. На рис. 4 показаны зависимости содержания молибдена от концентрации блок-сополимеров в реакционном растворе. Для всех блок-сополимерных матриц наблюдалось уменьшение содержания молибдена с увеличением концентрации блок-сополимера в растворе при постоянстве мольного соотношения реагирующих компонентов. Это объясняется тем, что с возрастанием концентрации блок-сополимера в растворе увеличивается плотность мицелл, и это в свою очередь приводит к росту влияния стерических факторов и как следствие ограничению взаимодействия реагирующих

компонентов. Причем с ростом молекулярной массы блок-сополимера наблюдается более раннее падение содержания молибдена. Так, например для ПС-6-ПБ-2 матрицы ($M_w = 68000$) (рис. 4 (3)) изгиб на кривой “содержание Мо – концентрация полимера” возникает при концентрации 6 г/л, а в случае ПС-6-ПБ-1 матрицы ($M_w = 20000$) (рис. 4 (2,4)) кривая имеет пологий вид и независимо от атмосферы реакции минимальное значение содержания молибдена достигается при 10 г/л.

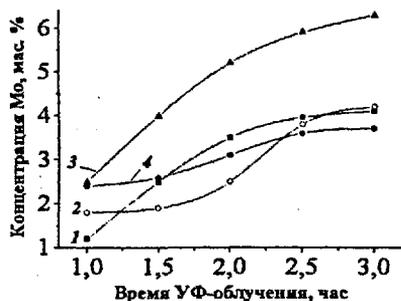


Рис. 3. Зависимость содержания Мо от времени облучения при 20°C. ПС-6-ПБ-2, $C_{пол.} = 6$ г/л, $Mo(CO)_6:aBC = 1:5$, Ar (1); ПС-6-ПБ-1, $C_{пол.} = 10$ г/л, $Mo(CO)_6:aBC = 1:3$, CO (2) и Ar (3); ПС-6-ПИБ, $C_{пол.} = 6$ г/л, $Mo(CO)_6:aBC = 1:3$, Ar (4).



Рис. 4. Зависимость содержания Мо от концентрации аБС, Время реакции 1 час, температура реакции 20°C: ПС-6-ПИБ, $Mo(CO)_6:aBC = 1:3$, Ar (1); ПС-6-ПБ-1, $Mo(CO)_6:aBC = 1:3$, CO (2) и Ar (4); ПС-6-ПБ-2, $Mo(CO)_6:aBC = 1:5$, Ar (3).

С увеличением температуры реакции содержание Мо в конечном продукте стремительно падает и оптимальные температуры проведения реакций комплексообразования находятся в области 10-20°C. Это связано с тем, что макрокомплексы карбонила молибдена с блок-сополимерами являются термически неустойчивыми соединениями и обеспечение температурного режима является важным условием процесса получения макрокомплексов. Выявлено, что изменение мольного соотношения реагирующих компонентов $Mo(CO)_6:aBC$ влияет на выход продукта. Повышение $Mo(CO)_6:aBC$ приводит к увеличению содержания Мо в макрокомплексах, но до определенных значений, после которых избыток $Mo(CO)_6$ не приводит к изменению содержания Мо.

1.2. Влияние УФ-облучения на молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров.

Влияние УФ-облучения и комплексобразования карбониллов молибдена на молекулярную массу блок-сополимеров было изучено методом светорассеяния (табл. 4). После УФ-облучения исходных блок-сополимеров ПС-6-ПБ-1 и ПС-6-ПБ-2 в отсутствие $\text{Mo}(\text{CO})_6$, наблюдалось увеличение молекулярной массы блок-сополимеров соответственно с 20000 до 23500 и с 68000 до 103000. Полагается, что это связано с процессами сшивки макромолекул соседних мицелл за счет раскрытия двойных связей ПБ блока в процессе УФ-облучения.

Показано, что после взаимодействия $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в атмосфере Ar (комплексобразование в ядре мицелл) с ПС-6-ПБ-1 молекулярная масса увеличилась незначительно с 23500 до 25000, в то время как, молекулярные массы блок-сополимерных макрокомплексов на основе ПС-6-ПБ-2 и ПС-6-ПБ-1 в атмосфере CO (комплексобразование в короне мицелл) возросли в два и более раза по сравнению с соответствующими исходными и облученными блок-сополимерами и составили соответственно 50800 и 265000. При этом происходило соответственно уменьшение второго вириального коэффициента A_2 на несколько порядков.

Таблица 4. Молекулярно массовые характеристики блок-сополимеров исходных и содержащих комплексы карбонила молибдена до и после УФ-облучения.

Образец	Растворитель	M_w , г/моль	$A_2 \times 10^4$, $\text{см}^3 \times \text{моль} / \text{г}$	Удельный парциальный объем V , $\text{см}^3 / \text{г}$	Радиус мицелл R , нм
ПС-6-ПБ-1	ТГФ	20000	11.6	0.834	52
ПС-6-ПБ-1 УФ-облучение 2 часа	ТГФ	23500	10.0	0.87	55
ПС-6-ПБ-1-Мо-1 (Ar)	ТГФ	25000	17.0	0.767	62
ПС-6-ПБ-1-Мо-10 (CO)	ТГФ	50800	1.13	0.859	60
ПС-6-ПБ-2	ТГФ	68000	14.3	0.863	56
ПС-6-ПБ-2 УФ-облучение 2 часа	ТГФ	103000	13.1	0.875	55
ПС-6-ПБ-2-Мо-3 (CO)	ТГФ	265000	2.8	0.895	58
ПС-6-ПИБ	Хлороформ	15600	11.0	1.158	52
ПС-6-ПИБ УФ-облучение 2 часа	Хлороформ	22000	4.0	1.178	57
ПС-6-ПИБ-Мо-3	Хлороформ	24000	4.0	0.910	68

Сравнение величин удельных парциальных объемов V образцов на основе ПС-б-ПБ-1 матрицы показывает, что иммобилизация макрокомплексов карбонила молибдена в атмосфере СО (комплексобразование в короне мицелл, образец ПС-б-ПБ-1-Мо-10, $V = 0.859$) и в атмосфере Аг (комплексобразование в ядре мицелл, образец ПС-б-ПБ-1-Мо-1, $V = 0.767$) приводит к формированию мицеллярных структур различной плотности упаковки, причем в атмосфере СО формируются более рыхлые мицеллы, а в атмосфере Аг более плотные. Данные для блок-сополимерной матрицы ПС-б-ПБ-2 (образец ПС-б-ПБ-2-Мо-3, $V = 0.895$) свидетельствуют о наличии еще более рыхлых мицеллярных структур, однако самую низкую плотность мицеллярных структур демонстрирует блок-сополимерная матрица ПС-б-ПИБ (образец ПС-б-ПИБ-Мо-3, $V = 0.910$).

Предполагается, что значительное увеличение молекулярной массы в результате комплексобразования связано с образованием комплексов между ПБ блоками соседних мицелл, наряду с образованием молибденкарбонильных комплексов внутри мицелл.

1.2. Получение наночастиц сульфида молибдена в амфифильных полистирол-б-полибутадиеновой и полистирол-б-полиизобутиленовой блок-сополимерных матрицах.

Образование наночастиц сульфида молибдена (MoS_x) в мицеллах аБС ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ происходило в результате взаимодействия сероводорода с комплексами карбонила молибдена, иммобилизованными в блок-сополимерных матрицах. Процесс осуществлялся в течение 8 часов до полного исчезновения полос поглощения $\nu(\text{CO})$ в ИК-спектре.

Наночастицы сульфида молибдена в блок-сополимерных матрицах ПС-б-ПБ-1, ПС-б-ПБ-2 и ПС-б-ПИБ были получены соответственно при температурах – 40, 80 и 98°C. Состав сульфида молибдена в ПС-б-ПБ-1 матрице зависел от типа и области иммобилизации макрокомплексов в мицеллах. По данным элементного анализа (ЭА) состав наночастиц MoS_x стабилизированных в короне ПС-б-ПБ-1 близок к MoS_2 , а в ядре к MoS . Состав сульфида молибдена в ПС-б-ПИБ (ядро) и ПС-б-ПБ-2 (корона) матрицах по данным ЭА близок к MoS_2 и MoS соответственно.

Мицеллярные растворы наночастиц сульфида молибдена в ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ в н-гептане показали хорошую совместимость с минеральным маслом, и что особенно важно, сохранили это качество так же после упаривания н-гептана.

1.4. Морфология нанокомпозитов содержащих наночастицы сульфида молибдена на основе мицеллярных блок-сополимерных матриц ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ.

Надмолекулярная структура полимерных нанокомпозитов на основе блок-сополимерных матриц ПС-б-ПБ и ПС-б-ПИБ содержащих наночастицы

сульфида молибдена исследовалась методами рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий. Показано, что формирование π -ареновых макрокомплексов карбонила молибдена с ПС блоком в ядре мицелл (Ar), приводит в дальнейшем, в процессе сульфидирования, к локализации наночастиц преимущественно вблизи ядра мицелл (рис.5а), а образование π -олефиновых макрокомплексов с ПБ блоком в короне мицелл (CO), не приводит к выраженной локализации наночастиц MoS_x относительно какого либо участка мицелл (рис. 5б).

По данным ПЭМ в аБС матрице ПС-б-ПБ-1, наблюдалось формирование сферические мицелл, обладающих четким контуром и средним диаметром около 40 нм (CO) и 60 нм (Ar), а также образование червеобразных (фрактальных) структур протяженностью несколько сотен нм (рис. 5в). Имобилизация наночастиц в короне (CO) и ядре (Ar) мицелл ПС-б-ПБ-1 матрицы, в обоих случаях, приводила к формированию наночастиц MoS_x со средним диаметром 1.5-2.0 нм. В зависимости от типа аБС матрицы ПС-б-ПБ-2 (Ar) или ПС-б-ПИБ (Ar) средний диаметр сферических мицелл составил 14 и 25 нм, а размер наночастиц MoS_x 1-2 и 4.5 нм.

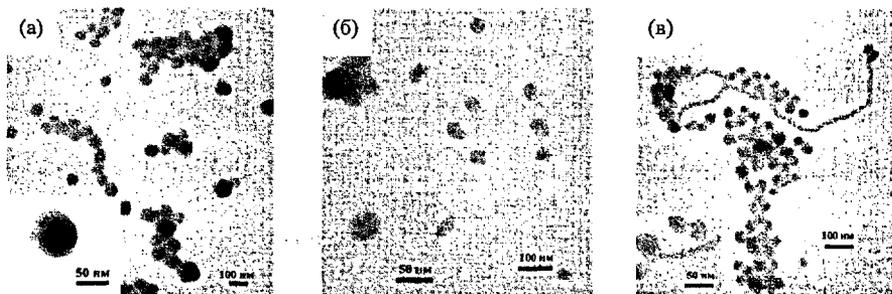


Рис. 5. ПЭМ микрофотографии образцов с наночастицами MoS_x на основе аБС матрицы ПС-б-ПБ-1: а – наночастицы в ядре мицелл (при детальном увеличении отдельной мицеллы наблюдается контрастность ее центральной и периферийной частей); б – нет выраженной локализации наночастиц; в – сферические мицеллы и червеобразные структуры.

Изучение структуры наночастиц MoS_x методом рентгеновской дифракции (РД) показало, что структура упаковки атомов близка к аморфной. Сравнение с аморфизированным MoS_2 показало наличие отличной от MoS_2 аморфной структуры, что связано с формированием в процессе сульфидирования наночастиц сульфида молибдена переменного состава.

1.5. Трибологические исследования нанокompозитов на основе мицеллярных ПС-6-ПБ и ПС-6-ПИБ блок-сополимерных матриц.

Показано, что наноструктурированные присадки существенно улучшают антифрикционные и противоизносные свойства. Для лабораторной оценки противоизносных и антифрикционных свойств (в соответствии с ГОСТ 9490-75) применялись четырехшариковая машина трения «ЧШМ» и вибротрибометр «Optimol SRV». Введение в минеральное моторное масло (Еххон 100 LP) присадок (Мо 500 ppm) с наночастицами MoS_x на основе аБС матриц ПС-6-ПИБ и ПС-6-ПБ-2 приводит к уменьшению значений диаметра пятна износа по отношению к исходному маслу (0.630 мм) до 0.390 и 0.500 мм соответственно, что эквивалентно снижению диаметра пятна износа на 38 % и 20 %.

Обнаружено, что антифрикционные свойства зависят от морфологии нанокompозитов, температуры и плотности мицеллярных структур. Присадки на основе аБС матрицы ПС-6-ПБ-1 с наночастицами MoS_x иммобилизованными в короне мицелл, при температуре 20°C показали лучшие результаты, предположительно вследствие большей доступности поверхности пары трения при данной температуре. Влияние температурного режима сильнее проявляется в случае формирования наночастиц в ядре мицелл. Так для матрицы ПС-6-ПИБ при температуре 20°C значение критической нагрузки составило 350 Н, в то время как с увеличением температуры до 90°C значение нагрузки возрастает до 600 Н и не является критическим. Предполагается, что наночастицам MoS_x , располагающимся в ядре мицеллы, легче достигнуть поверхности пары трения, если плотное ядро мицеллы будет находиться в размягченном состоянии.

Выявлено, что наилучшими антифрикционными свойствами обладают присадки на основе блок-сополимерной матрицы ПС-6-ПИБ, наночастицы MoS_x в которых располагаются в ядре мицелл. Хотя вполне логично было ожидать что, лучшими свойствами будут обладать нанокompозиты с наночастицами иммобилизованными в короне мицелл аБС матриц, так как такие наночастицы должны быть более доступны поверхности пар трения. Однако было показано, что дополнительным важным фактором, влияющим на антифрикционные свойства наноструктурированных присадок, является плотность мицелл. Наиболее рыхлые мицеллы были сформированы, матрицей ПС-6-ПИБ, поэтому в таких мицеллах наночастицы MoS_x более доступны поверхности трения, чем в более плотных мицеллах матрицы ПС-6-ПБ-1, чем и объясняются высокие антифрикционные свойства.

Существенным достоинством полимерных систем при их сравнении с дитиокарбаматами молибдена, например $[(n-C_4H_9)_2NCS_2]_2Mo_2S_4$ (5400 ppm), известными эффективными присадками, является низкое содержание Мо (500 ppm) в масле. Трибологические исследования, проведенные в течение 9 месяцев для одних и тех же образцов характеризовались стабильными результатами.

интервале концентраций Pd (от 1 до 5 мас. %) полимерная матрица обеспечивает эффективный контроль над зарождением и ростом наночастиц.

2.2. Исследование морфологии тонкопленочных наногетерогенных структур на основе КМП с наночастицами палладия.

Исследование морфологии нанокompозитов проводилось комплексно, различными методами. Это позволило получить как общую, так и более детальную информацию о различных аспектах структурной организации нанокompозитов, выявить взаимосвязь между условиями синтеза, морфологией и свойствами образцов. Результаты ПЭМ для образца №4 с содержанием Pd 4 мас. % представлены на рис 8. Видно, что образец №4 обладает сетчатой структурой, которая состоит из пустот и участков, заполненных наночастицами Pd и их агрегатов (рис 8а,б). На снимках образца №4 с большим разрешением (рис 8в,г,д,е) выявляется структура наноразмерной металлполимерной сетки, которая в центре преимущественно состоит из очень мелких наночастиц металла размером около 1 нм, а по периметру состоит из более крупных наночастиц 3-5 нм и их агрегатов 10-50 нм.

Методом электронной дифракции (ЭД) показано, что, несмотря на очень малые размеры, наночастицы Pd обладают кристаллической упорядоченностью и дифракционные картины от наночастиц, представляют собой размытые дебаевские кольца, характерные для наноразмерной кристаллической фазы.

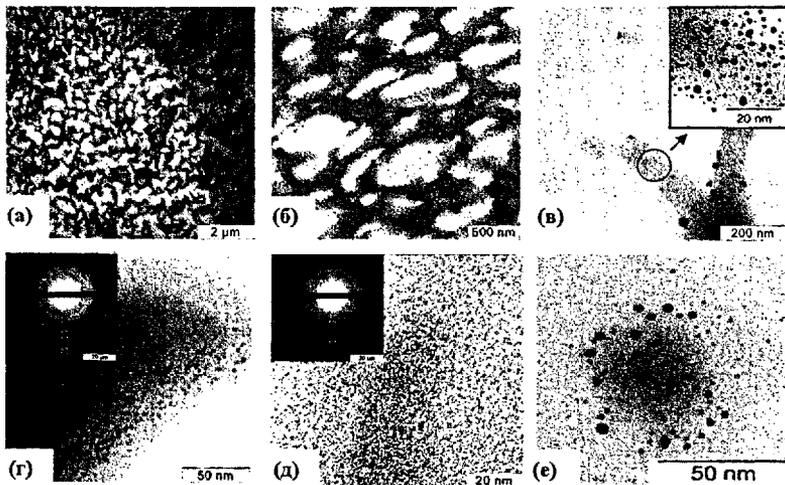


Рис. 8. Микрофотографии ПЭМ и ЭД от выбранного участка структуры образца №4 с наночастицами Pd (4 мас. %).

На дифрактограмме участка среза образца №4 (рис. 8г), наблюдается очень развитая дифракционная картина, которая содержит рефлексы (111), (200), (220), (311), (222), (331), (420). Из межплоскостных расстояний установлено, что упаковка атомов металла в наночастицах соответствует ГЦК-структуре, очень близкой к кристаллической решетке объемного Pd (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a_{\text{экп}} = 3.9$, ($a_{\text{об}} = 3,89019$)). Дифрактограмма центральной части участка металлополимерной сетки (рис. 7д), менее развита, и на дифрактограмме проявились всего два рефлекса, соответствующие индексам (111) и (311), (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a_{\text{экп}} = 3.9$), что характерно для очень малых наночастиц.

Предполагается, что формирование сетчатой структуры из наночастиц происходило, как и в случае перколяционных систем, поэтапно по мере роста агрегатов и заполнения ими пространства матрицы. Данные ПЭМ свидетельствуют, что при концентрации наночастиц порядка 1 мас. % уже наблюдается заполнение полимерной сетки наночастицами, размер которых составляет менее 1 нм. Выявлено, что дальнейшее насыщение пленки металлом приводит к формированию наночастиц преимущественно по краям сетчатой структуры УПС и агрегации наночастиц Pd. На рис. 9а,б представлены микрофотографии ПЭМ образцов №1 (1 мас. %) и №5 (8 мас. %). Сравнительный анализ электронно-микроскопических снимков данных образцов показывает, что при малой концентрации однородная сетка из наночастиц палладия уже сформирована, хотя и характеризуется меньшей плотностью частиц по сравнению с более концентрированным образцом, а с увеличением концентрации Pd, наблюдается сильная агрегация наночастиц по периметру полимерной сетки. При этом сами агрегаты наночастиц Pd, взаимодействуя между собой, образуют цепочечные структуры вдоль края полимерной сетки (рис. 9в).

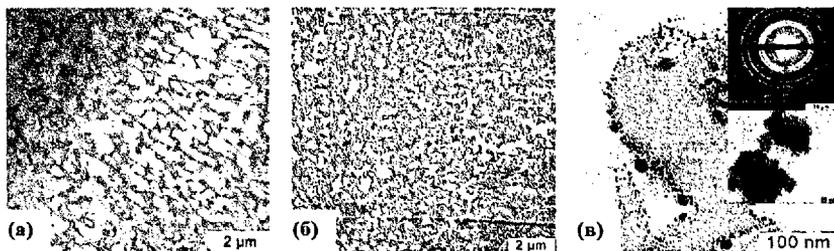


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ образцов с наночастицами Pd: а – образец №1 (1 мас. %), б – образец №5 (8 мас. %); в – увеличенное изображение участка образца №5 – видны цепочечные структуры, образованные из наночастиц Pd и их агрегатов, а также изображение отдельных агрегатов сформированных из наночастиц Pd.

Установлено, что крупная фракция наночастиц состоит из ассоциированных друг с другом мелких наночастиц размеров около 3-5 нм, без потери межфазной границы. Электронная дифракция отдельных агрегатов представлена ранее на рис. 9в, на дифрактограмме проявлены рефлексы соответствующие 11-ти плоскостным индексам (111), (200), (220), (311), (222), (331), (420) (422), (333), (511), (440), что свидетельствует об очень развитой кристаллической решетке близкой к поликристаллическим образцам.

Структуру полученных образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Данные большеугловой рентгеновской дифракции наноконпозитов с различным содержанием наночастиц Pd (рис. 10), благодаря агрегации без потери межфазной границы, очень хорошо согласуются с данными ПЭМ этих образцов. Интенсивность дифракционных линий, отвечающих решетке Pd, по мере увеличения концентрации Pd возрастает, и оценка диаметра нанокристаллитов по полуширине рефлекса (111) в исследуемых образцах №2, №3 и №4 с содержанием соответственно 2, 3 и 4 мас. % составила 3 нм. Показано, что нагрев образца в атмосфере Ag в течении 30 минут до 250°C приводит к структурированию и увеличению среднего размера наночастиц Pd с 3 до 5 нм, предположительно за счет процесса агрегации, сопровождающегося потерей межфазной границы между наночастицами в агрегатах (рис. 11) и аморфизации полимерной матрицы.

На рис. 12 показаны кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) от полимерной матрицы 1 и образцов №3 и №4 с содержанием палладия 3 мас. % и 4 мас. % (2, 3 соответственно). Кривая МУР для исходной полимерной матрицы характеризуется очень быстрым спадом интенсивности от угла рассеяния. Интенсивность рассеяния спадает до уровня статистического

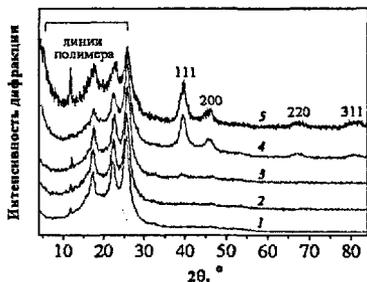


Рис. 10. Дифрактограммы композитов с различным содержанием палладия: 1 - полимерная матрица, 2 - образец №1 (1 мас. %), 3 - образец №2 (2 мас. %), 4 - образец №3 (3 мас. %), 5 - образец №4 (4 мас. %).

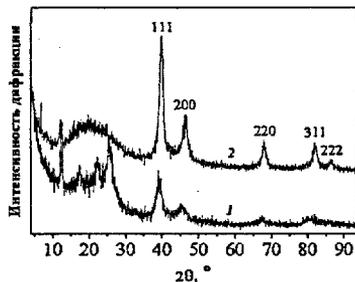


Рис. 11. Дифрактограммы образца №4 (4 мас. %) при разных температурах измерения: 1 - 25°C, 2 - 250 °C.

шума при $s \sim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. Напротив, в случае Pd – содержащих образцов, малоугловое рассеяние наблюдается вплоть до значений $s \sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$, что позволяет надежно выделить вклад рассеяния на наночастицах. Объемное распределение по размерам структурных неоднородностей в образцах №2 (2 мас. %) и №3 (3 мас. %), а также исходной композитной пленке, полученные обработкой кривых МУР, показано на рис. 13. размером 7 и 10 нм. Для исходной полимерной композитной пленки максимум распределения приходится на интервал 3-4 нм, что хорошо согласуется со средним размером пор в шитом полиамидном слое. В случае образцов содержащих наночастицы палладия наблюдается распределение по размерам с достаточно узкими максимумами в области 1-1.5 нм и набор существенно более слабых максимумов приходящихся на 7 и 10 нм. При переходе от образца №2 к №3 распределение наночастиц по размерам несколько уширяется, что соответствует росту фракции частиц с размером 3-4 нм. Кроме того, незначительно увеличивается доля более крупных частиц.

Таким образом, данные МУР и ПЭМ показывают сходные значения по размерам наночастиц Pd, а также свидетельствуют, что с увеличением степени насыщения композитов металлом, кривые распределения начинают проявлять бимодальный характер. В области мелкодисперсной фазы происходит уширение и смещение пиков, а также понижение объемной доли частиц малых размеров, наряду с увеличением объемной доли крупнодисперсной фракции.

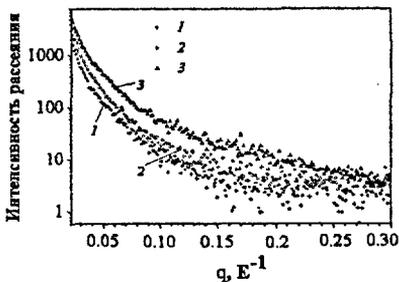


Рис. 12. Малоугловое рентгеновское рассеяние: 1 – полимерная матрица, 2, 3 – образец №2 (2 мас. %) и №3 (3 мас. %).

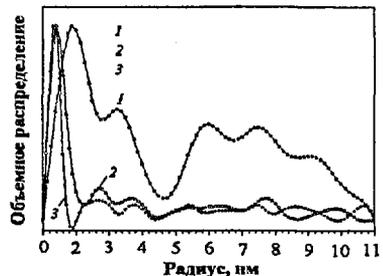


Рис. 13. Объемные функции распределения наночастиц палладия в образцах нанокомпозитов с разным содержанием палладия: 1 – исходная полимерная матрица, 2 – образец №2 (2 мас. %), 3 – образец №3 (3 мас. %).

Морфология поверхности КМП была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 14 представлены трехмерные изображения поверхностей пленки до (рис. 14в) и после формирования

наночастиц Pd (рис. 14е,и). Топография поверхности не дает информации о фазовой неоднородности. Поэтому для получения фазового контраста использовался метод отображения фазы. До момента формирования наночастиц палладия (рис. 14а,б) наблюдается однородная фаза поверхности. После синтеза наночастиц (образец №4, рис. 14г,д) на поверхности пленки наблюдается образование как отдельных наночастиц Pd, так и их агрегатов (размером 50-100 нм), слабо взаимодействующих между собой. При значительном повышении концентрации палладия до 8 мас. % (образец №5, рис. 14ж,з) наблюдается формирование интенсивно покрывающих поверхность агрегатов наночастиц Pd размером 50 нм. Дальнейшее увеличение концентрации палладия приводит к образованию сплошной тонкой пленки, сформированной из агрегировавших наночастиц Pd. Образование на поверхности такой пленки может привести к смене типа проводимости от активационного к металлическому и потере сенсорных свойств.

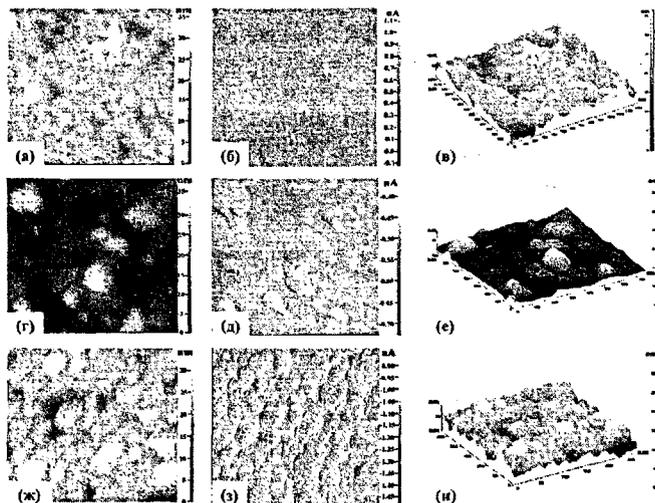


Рис. 14. Микрофотографии атомно-силовой микроскопии образцов с разным содержанием Pd. Топография поверхности, фазовый контраст и 3D изображение соответственно для исходной полимерной матрицы - а,б,в (1300 нм × 1300 нм); образца №4 (4 мас. %) - г,д,е (700 нм × 700 нм); образец №5 (8 мас. %) - ж,з,и (250 нм × 250 нм).

Анализируя данные ПЭМ, МУР и АСМ одних и тех же образцов с наночастицами Pd, был сделан вывод, что состояние поверхности нанокompозита связано с внутренней структурой УПС КМП и на свойства нанокompозита может оказывать влияние морфология не только внутренней

структуры, но поверхности УПС КМП. Изучение организации наночастиц в полимерной матрице с применением различных методик, позволяющих получать информацию о внутренней структуре нанокомпозитов как, в общем, так и в частном виде свидетельствует, что только их совместное применение истинно и исчерпывающе раскрывает морфологию нанокомпозитов.

2.3. Порог перколяции.

Обнаружено, что проводимость нанокомпозитов в зависимости от содержания Pd («X») (рис. 15) имеет пороговый характер и характеризуется резким ростом в узкой области $X \approx 3,2 - 10$ мас %, что позволяет говорить о перколяционном переходе при концентрации X_c - порог перколяции. Величина порога перколяции проводимости X_c в нашем случае составляет 6,5 мас %. Столь низкий порог перколяции характерен для нанокомпозитов, наночастицы в которых, формируя бесконечно проводящий кластер, упорядоченно распределены в полимерной матрице, что согласуется с результатами структурных исследований. Анализ зависимости содержания Pd от количества итераций насыщения (рис. 16), показывает, что изменение концентрации Pd с каждым шагом насыщения не является монотонным. При концентрации порядка 4 мас % на кривой возникает резкий излом. Выявлено, что наличие ярко выраженного излома связано с изменением структуры нанокомпозитов. Сопоставление и анализ рис. 15 и 16 показывает, что значения концентраций начала перколяционного и структурного переходов совпадают. Был сделан вывод, что электрофизические свойства непосредственно взаимосвязаны со структурой нанокомпозита.

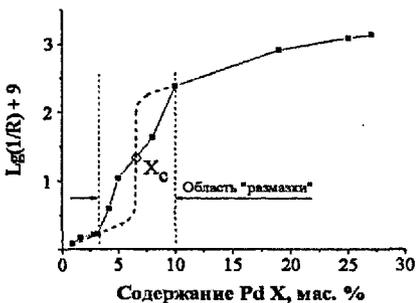


Рис. 15. Зависимость логарифма электрического сопротивления нанокомпозитов на основе КМП от содержания Pd.



Рис. 16. Зависимость содержания Pd в нанокомпозите от количества итераций насыщения.

2.4. Исследование сенсорных свойств металлополимерных нанокомпозитов на основе КМП с наночастицами палладия.

Изучение электрофизических свойств полимерных наногетерогенных тонкопленочных структур в области порога перколяции показало, что они являются весьма перспективными материалами для создания химических газовых сенсоров. Сенсорные свойства металлополимерных нанокомпозитов зависят от их внутренней структуры и температуры. При этом адсорбционный отклик (АО) электропроводности на изменение состава газовой фазы (отношение электропроводностей пленки на воздухе и в атмосфере анализируемого газа) мог достигать нескольких порядков и формироваться в зависимости от температуры в виде понижения или повышения электропроводности. Сенсорный эффект при этом является полностью обратимым, т.е. при удалении анализируемого газа электропроводность пленки быстро возвращается в исходное состояние. Время релаксации в процессах адсорбции-десорбции водорода не превышало минуты. Минимальная детектируемая концентрация водорода составила 0.05 об. %. Быстрота отклика, его обратимость, и возможность работать при комнатной температуре выгодно отличают данный нанокомпозитный сенсор от классических полупроводниковых сенсоров, широкое применение которых, ограничено недостатками – низкой селективностью и малым сроком службы (в среднем один год), связанными с высокими температурами эксплуатации (450-500°C) для активизации чувствительного слоя. Было высказано, предположение, что высокая чувствительность нанокомпозита связана с изменением работы выхода электрона из наночастицы палладия при адсорбции на ней молекул водорода.

ВЫВОДЫ

1. На основе амфифильных блок-сополимеров: полистирол-полибутадиена и полистирол-полиизобутилена, получены новые наноструктурированные металлополимерные композиты, содержащие наночастицы сульфида молибдена переменного состава - MoS_x . Показано что, мицеллы исследованных блок-сополимеров могут эффективно использоваться в качестве нанореакторов для синтеза и стабилизации коллоидных частиц MoS_x через промежуточную стадию синтеза макрокомплексов карбониллов Mo.
2. Исследовано влияние условий комплексообразования: атмосферы реакции, продолжительности УФ-облучения, концентрации реагентов, температуры на состав макрокомплексов карбонила молибдена с блок-сополимерами. Показано, что структура мицелл блок-сополимеров играет важную роль в процессе реакции комплексообразования. Обнаружено, что если корона мицелл сформирована из менее высокомолекулярного ПБ блока, то проведение реакции комплексообразования в атмосфере Ag, способствует формированию π -ареновых макрокомплексов и локализации наночастиц MoS_x преимущественно в ПС ядре блок-сополимерных мицелл. Проведение реакции комплексообразования в атмосфере CO, способствует формированию π -олефиновых макрокомплексов с ПБ блоком и иммобилизации наночастиц MoS_x преимущественно в короне блок-сополимерных мицелл.
3. Синтезированы наночастицы MoS_x , в мицеллах амфифильных блок-сополимеров полистирол-полибутадиена и полистирол-полиизобутилена в результате термической реакции сульфидирования H_2S π -ареновых и π -олефиновых макрокомплексов карбонила молибдена с блок-сополимерами. Морфология полимерных наногридов и структура наночастиц MoS_x изучены методами РД и ПЭМ. Установлено, что данный подход позволяет получать аморфные наночастицы MoS_x со средним диаметром 1.5-2 нм для ПС-6-ПБ-1, 1-2 нм для ПС-6-ПБ-2 и 4.5 нм для ПС-6-ПИБ матриц и узким распределением по размерам.
4. Исследовано влияние УФ-облучения и формирования макрокомплексов карбонила молибдена на молекулярномассовые характеристики блок-сополимеров методами статического и динамического светорассеяния. Показано, что плотность мицеллярных структур сформированных блок-сополимерами различна, и наиболее рыхлые мицеллы сформированы ПС-6-ПИБ матрицей. Установлено, что в процессе УФ-облучения наблюдается возрастание молекулярной массы блок-сополимеров и не происходят процессы деструкции. При этом, радиус мицелл блок-сополимеров в n-гептане возрастает и составлял в среднем для ПС-6-ПБ 57-68 нм, а для ПС-6-ПИБ 52-58 нм.
5. Исследованы трибологические свойства присадок к минеральным маслам на основе полученных полимерных металлсодержащих систем. Установлено,

что наноструктурированные присадки существенно улучшают антифрикционные и противоизносные свойства смазочных масел. Выявлено, что на свойства присадок влияет природа полимерной матрицы, область локализации наночастиц в мицеллах, температура среды. Показано, что локализация наночастиц MoS_x в области короны мицелл обеспечивает их большую доступность к поверхности трения, и улучшение антифрикционных свойств по сравнению с аналогичными образцами с наночастицами MoS_x в ядре мицелл. Показано, что плотность мицелл аБС влияет на трибологические свойства нанокompозитов и формирование менее плотных мицелл способствует повышению антифрикционных свойств. Блок-сополимерные присадки на основе полистирол-полиизобутилена и полистирол-полибутадиена способствуют уменьшению значений диаметра пятна износа на 38 % и 20 % соответственно и эффективно снижают значения коэффициента трения. Это делает перспективным применение данных блок-сополимерных мицелл с наночастицами MoS_x в качестве присадок к смазочным маслам.

6. Получены новые полимерные наногетерогенные тонкопленочные структуры с наночастицами Pd, стабилизированными в порах сшитого полипиперазинамида бензолтрикарбоновой кислоты – ультратонкого слоя композитной пленки. Морфология металлполимерных нанокompозитов была изучена методами ПЭМ, СЭМ, МУР, АСМ рентгеновской и электронной дифракции. Показано, что нанокompозиты обладали сетчатой структурой сформированной из наночастиц Pd и их агрегатов, стабилизированных в порах пространственной полимерной матрицы. Наночастицы Pd характеризовались высокой кристаллической упорядоченностью, и средний диаметр наночастиц составлял 3-5 нм с узким распределением по размерам.

7. Установлено, что полученные наноструктурированные металлполимерные системы с наночастицами Pd вблизи порога перколяции проявляли обратимые сенсорные свойства к водороду и имели высокие газочувствительные показатели. Показано, что порог перколяции связан с внутренней структурой нанокompозитов и время релаксации в процессах “адсорбции-десорбции” составляло 30 секунд, а минимальная детектируемая концентрация водорода составила 0.05 об. %.

8. Показано, что сенсорные свойства металлполимерных нанокompозитов на основе наночастиц Pd зависят от их структуры и температуры. При температуре 25 °C формировался сенсорный отклик в виде повышения электропроводности, а при температуре 150 °C адсорбция молекул водорода на наночастицах Pd приводила к понижению электропроводности.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. D.N. Zhirov, S.N. Sidorov, V.N. Zhirov, P.M. Valetsky, M.L. Znaveskin, "Hydrogen-sensitive sensors based on palladium nanoparticles.", INEOS 50: Modern trends in organoelement and polymer chemistry, Russia, Moscow, 30 may - 4 june 2004. P105.
2. Д.Н. Жиров, Я.В. Зубавичус, П.М. Валецкий, М.Л. Занавескин, "Электропроводящие металлполимерные нанокompозитные пленки: синтез, структура и электрофизические свойства" V национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем", РСНЭ НАНО – 2005, Россия, Москва, 14-19 ноября 2005, 209.
3. L.M. Bronstein, T.P. Loginova, Y.A. Kabachii, S.N. Sidorov, D.N. Zhirov, M.G. Ezernitskaya, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, "Molybdenum sulfide nanoparticles in block copolymer micelles.", INEOS 50: Modern trends in organoelement and polymer chemistry. Russia, Moscow, 30 may - 4 June 2004, O4.
4. Д.Н. Жиров, О.А. Лыхина, П.М. Валецкий, Я.В. Зубавичус, М.Л. Занавескин, "Электропроводящие нанокompозитные пленки: синтез, структура и электрофизические свойства", Малый полимерный конгресс, Россия, Москва, 29 ноября – 1 декабря, 2005, 89.
5. Жиров Д.Н., Лыхина О.А., Логинова Т.П., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Дубровина Л.В., Лепендина О.Л. "Синтез наночастиц сульфида молибдена в мицеллах полистирол-блок-полибутадиена", XIII Всероссийская конференция: Структура и динамика молекулярных систем, Россия, Яльчик-2006, 25 июня-1 июля.
6. M. Vamvakaki, L. Papoutsakis, V. Katsamanis, S.H. Anastasiadis, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, S.P. Armes, S.N. Sidorov, D.N. Zhirov, V.N. Zhirov, M. Kostylev, L.M. Bronstein, Polymer Materials: Science and Engineering (PMSE), 2003 Fall ACS National Meeting., Section B: Assembly and Applications of Soft Interfaces, "Nanoparticles and Properties of Thin Films", USA, New York, September 7-11, 2003.
7. T.P. Loginova, Y.A. Kabachii, S.N. Sidorov, D.N. Zhirov, P.M. Valetsky, M.G. Ezernitskaya, L.V. Dubrovina, T.P. Bragina, O.L. Lependina, B. Stein, L.M. Bronstein, "Molybdenum Sulfide Nanoparticles in Block Copolymer Micelles: Synthesis and Tribological Properties.", *Chem. Mater.* 2004, 16(12), 2369–2378.
8. L.M. Bronstein, S.N. Sidorov, V.N. Zhirov, D.N. Zhirov, Y.A. Kabachii, S.Y. Kochev, P.M. Valetsky, B. Stein, O.I. Kiseleva, S.N. Polyakov, E.V. Shtykova, E.V. Nikulina, D.I. Svergun, A.R. Khokhlov, Metalated Diblock Copolymers: Understanding of Micelle and Bulk Structure *J. Phys. Chem. B.*; 2005; 109(40), 18786-18798.

9. M. Vamvakaki, L. Papoutsakis, V. Katsamanis, T. Afchoudia, P. G. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, S.P. Armes, S.N. Sidorov, D.N. Zhiron, V.N. Zhiron, M. Kostylev, L.M. Bronstein, S.H. Anastasiadis, "Micellization amphiphilic block copolymers and the formation of metal nanoparticles" *Faraday Discuss.*, 2005, 129-147.

Исследования проводились на базе научных институтов РАН: сенсорные свойства – НИФХИ им. Карпова (Москва); трибологические свойства – ИНХС РАН (Москва); малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) – станция «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий (РНЦ КИ, Москва); рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская дифракция (РД), статическое и динамическое светорассеяние – ИНЭОС РАН (Москва); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) – МГУ им. Ломоносова (Москва); атомно-силовая микроскопия (АСМ) – ИК РАН (Москва).

Автор выражает благодарность за помощь в работе над диссертацией:

- сотрудникам ИК РАН: в.н.с., к.ф.-м.н. Толстихиной А.Л., м.н.с. Знаvesкину М.Л.
- сотрудникам ИНЭОС РАН: с.н.с., к.х.н. Зубавичусу Я.В., в.н.с., к.х.н. Словохотову Ю.Л, с.н.с., к.х.н. Тимофеевой Г.И., с.н.с. к.х.н. Дубровиной., с.н.с., к.х.н. Езерницкой М.Г., н.с., к.х.н. Волкову И.О., с.н.с., к.х.н. Лепендиной О.Л., зав. лаб., д.х.н., профессору Аскадскому А.А., с.н.с., к.х.н. Леоновой Е.В., к.х.н. Гуменюк В.В.
- сотрудникам физического ф-та МГУ: к.ф.-м.н. Полякову С.Н., с.н.с. к.х.н. Абрамчуку С.С., профессору д.физ.-мат.н. Яминскому И.В., академику Хохлову А.Р.
- сотруднику НИФХИ РАН, зав. лаб., профессору, д.х.н. Трахтенбергу Л.И.
- сотруднику ИНХС РАН: в.н.с., к.х.н. Бакунину В.Н.

Принято к исполнению 09/11/2006
Исполнено 09/11/2006

Заказ № 1063
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autorefcraat.ru

