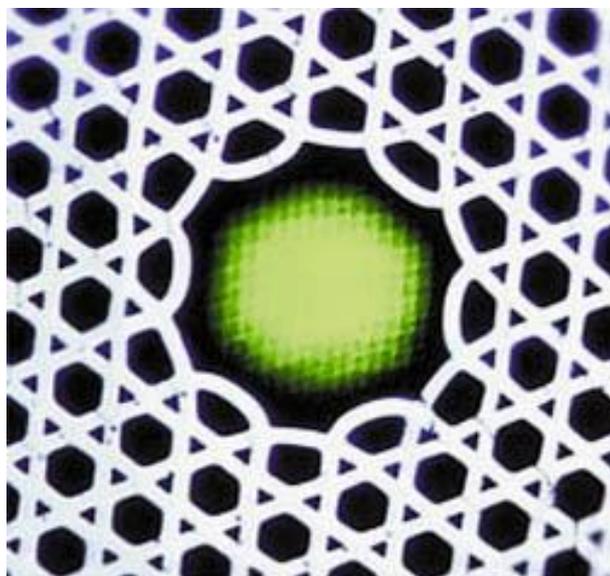


**Ю.Э. Бурункова, И.Ю. Денисюк,  
Е.Б. Шекланова, М.И. Фокина**

**ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ  
НАНОКОМПОЗИТЫ**



**Санкт-Петербург  
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Ю.Э. Бурункова, И.Ю. Денисюк,**

**Е.Б. Шекланова, М.И. Фокина**

## **ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ**

Учебное пособие

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлениям подготовки 12.04.05 Лазерная техника и лазерные технологии;  
18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии; 12.04.01 Приборостроение в качестве учебного пособия  
для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего  
образования магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Санкт-Петербург**

**2018**

Бурункова, Ю.Э., Денисюк, И.Ю., Шекланова Е.Б., Фокина, М.И. Оптические полимерные наноккомпозиты. – СПб: Университет ИТМО, 2017. – 80 с.

**Рецензент:** Олехнович Роман Олегович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологий интроскопии Университета ИТМО

В пособии представлены основные сведения о современных оптических полимерах и наноккомпозиционных материалах на их основе. Рассмотрены особенности изготовления различных типов элементов на их основе, а также области их применения.

Пособие адресовано студентам, обучающимся по направлениям: 12.04.05 Лазерная техника и лазерные технологии; 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 12.04.01 Приборостроение, а также аспирантам и специалистам, интересующимся органическими материалами в оптике и фотонике.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2018

© Бурункова Юлия Эдуардовна, 2018

© Денисюк Игорь Юрьевич, 2018

© Шекланова Елизавета Борисовна, 2018

© Фокина Мария Ивановна, 2018



формирует некий клубок (аморфные полимеры) (рисунок 2). Причиной этого является гибкость полимерной цепи.

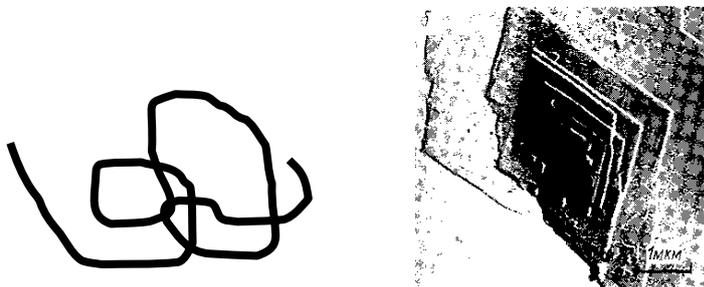


Рис. 2. Конформация запутанного клубка полимерной цепи(слева).  
Единичный кристалл ПЭ, выращенный из раствора (справа)

*Гибкость макромолекул* – это способность полимерных цепей изменить свою конфигурацию или конформацию, т. е. способность изменять свою форму. Она реализуется за счет возможности вращения вокруг связей, образующих основную цепь макромолекул. Однако такое вращение чаще всего не является свободным и тормозится взаимодействием боковых заместителей, связанных с атомами, которые осуществляют вращение.

Согласно теории А. М. Бутлерова, атомы в молекуле связаны друг с другом ковалентными связями во вполне определенном порядке, и их расположение в пространстве относительно друг друга тоже вполне определенное — соответствующее структурной формуле. И если мы будем рассматривать маленький кусочек полимерной цепи, то все так и будет.

Например, на рисунке 3 изображена пространственная структура небольшого участка макромолекулярной цепи полиэтилена. Как видим, основную цепь образует последовательность ковалентносоединенных атомов углерода, к каждому из них, кроме того, присоединено по два атома водорода. В полном соответствии с привычными химическими представлениями, атомы каждого звена или соседних звеньев расположены относительно друг друга достаточно определенным образом. Однако показанная на рисунке 3 конформация участка цепи полиэтилена — лишь одна из нескольких возможных. Различные конформации этого участка могут быть реализованы благодаря существованию различных поворотных-изомерных состояний. Это обстоятельство и является основной причиной гибкости цепи полиэтилена.

Разумеется, атомы, молекулы не закреплены в своих равновесных положениях абсолютно жестко. Под влиянием тех или иных внешних причин, например, тепловых соударений данной макромолекулы с молекулами растворителя, атомы могут отклоняться от положений

равновесия и совершать колебания вблизи них. При этом в реальной ситуации длины валентных связей практически не меняются, а отклонения от равновесных положений происходят, во-первых, за счет деформаций валентных углов (т. е. углов между соседними валентными связями) и, во-вторых, за счет вращений частей молекулы относительно друг друга вокруг осей одиночных (но не двойных) валентных связей; в связи с последним говорят, что молекула может иметь разные поворотные-изомерные формы.

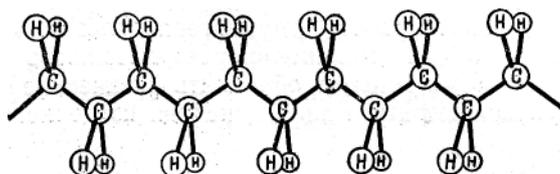


Рис. 3. Пространственная структура участка цепи полиэтилена в энергетически наиболее выгодной конформации

Понятно, что при взгляде на обычную небольшую молекулу такие колебания не кажутся особенно существенными. И на коротком участке полимерной цепи возбуждаются лишь небольшие по амплитуде флуктуационные колебания, поэтому на коротком участке гибкость практически не проявляется. Но на большой длине малые повороты коротких участков - складываются и, накапливаясь, приводят к картине хаотического запутывания длинной цепи как целого (рисунок 2).

Итак, гибкость присуща любой достаточно длинной цепочке - в силу фундаментальных фактов линейного строения и большой длины.

Но надо сказать, что конкретный механизм гибкости цепочек у разных полимеров разный. Так, большинство наиболее часто используемых синтетических полимерных молекул, в частности, те, которые изображены на рисунке 1, а также молекулы белков имеют одиночные валентные C-C связи в своей основной цепи; для таких полимерных цепей гибкость осуществляется преимущественно за счет поворотной изомеризации, т. е. вращения вокруг таких связей.

## 1.2 Классификации полимеров

По химическому составу все полимеры подразделяются на органические, элементоорганические (органонеорганические), неорганические (рисунок 4, 5, таблица 1).

Органические полимеры - основная цепь сформирована атомами углерода, возможно присутствие атомов азота, кислорода, серы.

ТАБЛИЦА 1. Классификация полимеров

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ		ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ	ОРГАНИЧЕСКИЕ	
Натуральные	Синтетические		Натуральные	Синтетические
Глина	Стекловолокно	Силоксаны	Протеины	Полиэтилен
Песок	Полимерные нитриды серы, бора	Полифосфазены	Нуклеиновые кислоты	Полистирол
Цемент	Карборунд	Полифосфатные эфиры	Лигнины	Найлоны
Тальк		Полисиланы	Полисахариды	Полиэфиры
Слюда			Меланины	Полиуретаны
Асбест		Натуральный каучук	Полиметил-метакрилат	
Графит, алмаз		Тефлон		
Кремнезем		Поливинил-хлорид		
Сера		Поликарбонаты		
		Полипропилен		
		Поливиниловый спирт		
	Синтетический каучук			

Элементоорганические полимеры - содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. В природе их нет. Искусственно полученный представитель — кремнийорганические соединения.

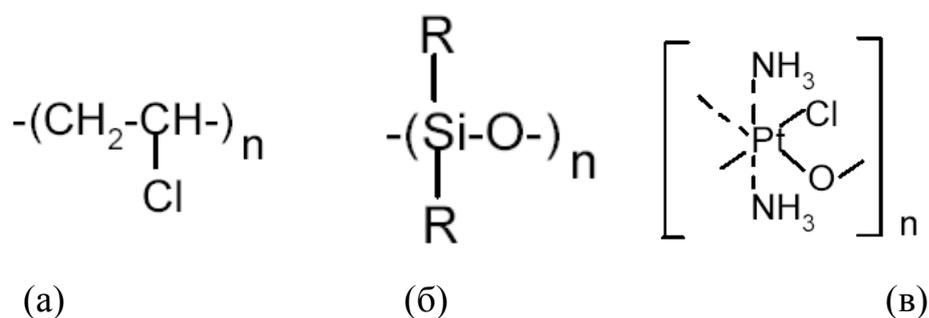


Рис. 4. Примеры полимеров органические (а), элементоорганические (б), неорганические (в)

Неорганические полимеры не содержат в повторяющемся звене связей C-C, но могут содержать органические радикалы как боковые

заместители. В природе элементоорганических полимеров нет. Искусственно полученный представитель - кремнийорганические соединения. Так, в 1935 г. К. А. Андриановым были получены кремнийорганические полимеры — силиконы. Эти вещества имеют высокую термостойкость, замечательные электроизоляционные свойства, они химически инертны, гидрофобны (не смачиваются водой) и т. д. Дальнейшее повышение термостойкости полимеров, очевидно, связано с проблемой синтеза неорганических полимеров, в молекулах которых нет атомов углерода.

Полимеры подразделяют по полярности, влияющей на растворимость в различных жидкостях. Полярность звеньев полимера определяется наличием в их составе диполей - молекул с разобщённым распределением положительных и отрицательных зарядов. В неполярных звеньях дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются. Полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью, называют гидрофильными или полярными. Полимеры с неполярными звеньями — неполярными, гидрофобными. Полимеры, содержащие как полярные, так и неполярные звенья, называются амфифильными. Гомополимеры, каждое звено которых содержит как полярные, так и неполярные крупные группы, предложено называть амфифильными гомополимерами.

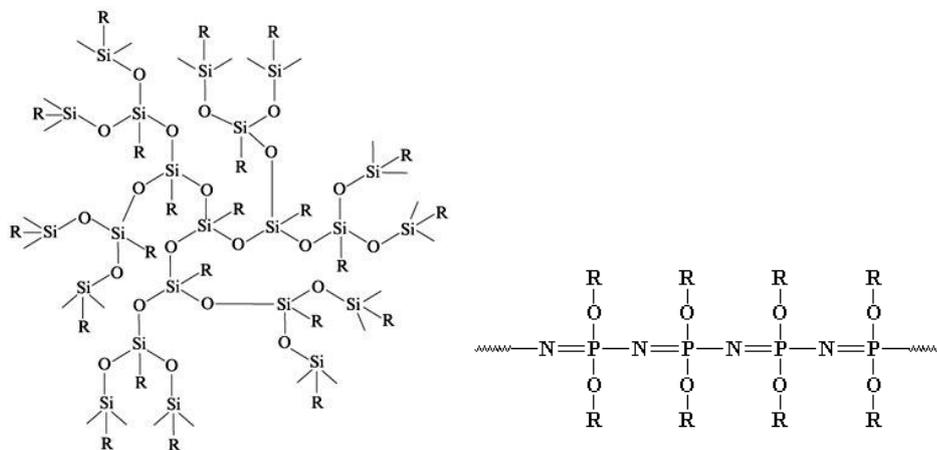


Рис. 5. Пример строения элементоорганического (слева) и неорганического полимеров (справа)

По отношению к нагреву полимеры подразделяют на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол) при нагреве размягчаются, даже плавятся, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим. Терморезистивные полимеры при нагреве подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления. Молекулы терморезистивных полимеров имеют нелинейную структуру, полученную путём сшивки

(например, вулканизация) цепных полимерных молекул. Упругие свойства терморезактивных полимеров выше, чем у термопластов, однако терморезактивные полимеры практически не обладают текучестью, вследствие чего имеют более низкое напряжение разрушения.

Бывают полимеры *биологические (природные) и синтетические*, т. е. приготовляемые в лаборатории или на заводе.

Природные органические полимеры образуются в растительных и животных организмах. Важнейшими из них являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты, из которых в значительной степени состоят тела растений и животных и которые обеспечивают само функционирование жизни на Земле. Человек давно использует природные полимерные материалы в своей жизни. Это кожа, меха, шерсть, шёлк, хлопок и т. п.

Последовательность звеньев вдоль цепи называется первичной структурой этой цепи. Особенности мономерных звеньев первичной цепи определяются разным химическим строением конкретных мономерных звеньев, разнообразной структурой макромолекул.

*Гомополимеры и гетерополимеры (сополимеры)*. В простых полимерных цепях (например, в тех, которые изображены на рисунке 1) все мономерные звенья одинаковые - это гомополимеры. Но бывают цепи, состоящие из звеньев нескольких разных типов - это *сополимеры или гетерополимеры*. Первичные структуры сополимеров - это либо случайная бессистемная последовательность (статистический сополимер или нерегулярный), либо система последовательно соединенных гомополимерных блоков (блок-сополимер - регулярный).

Наряду с простыми линейными полимерными цепями существуют также разветвленные макромолекулы. Они могут иметь вид гребенок, звезд или еще более сложный (рисунок 6). Своего рода предельным случаем разветвленной макромолекулы является макроскопическая полимерная сетка. Эта огромная молекула возникает при химическом соединении или сшивании большого количества цепочек; одна такая молекула может иметь размер многих сантиметров. Интересной разновидностью структуры макромолекул обладают дендримеры. Дендримеры (dendrimer) - макромолекула с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой. Ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения - две точки ветвления и т. д. Такое строение дендримеров достигается в ходе многоступенчатого процесса их синтеза. Дендримеры активно исследуются с 1980-х годов, и с тех пор получены уже сотни различных типов подобных макромолекул.

Дендримеры 3-го и более высоких поколений характеризуются высокой плотностью молекулярной структуры и имеют близкую к сферической форму. Растворы дендримеров обладают гораздо меньшей

вязкостью, чем растворы других веществ с такой же молекулярной массой. Свойства дендримеров во многом определяются типом функциональных групп на их поверхности. Так, дендримеры с гидрофильными концевыми группами (например, карбоксильными) растворимы в воде, а с фторорганическими - в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

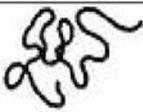
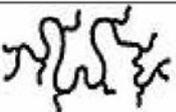
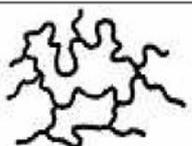
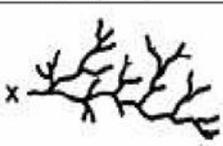
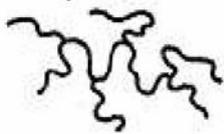
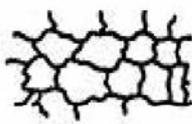
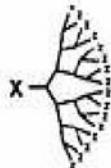
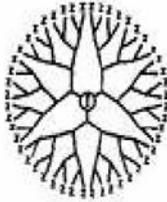
Линейные	Разветвленные	Сшитые	Дендримеры
 гибкий клубок	 статистические короткие разветвления	 редкосшитые	 сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 жесткий стержень	 статистические длинные разветвления	 густосшитые	 идеальный дендрон
 цикл	 регулярные гребнеобразные разветвления	 взаимопроникающие сетки	 дендример
 полиротаксан	 регулярные звездчатые разветвления		

Рис. 6. Строение макромолекул

### 1.3 Конфигурация макромолекул

Под конфигурацией понимают определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся при тепловом движении. При этом переход из одной конформации в другую невозможен без разрыва химических связей.

Конфигурация цепи отражает химическую структуру макромолекулы. Так, для полимеров, полученных из углеводов с двойными связями, характерно существование звеньев цепи в двух изомерных конфигурациях, *цис*- (I) и *транс*- (II) (рисунок 6).

В случае, изображенном на рисунке 7, стереоизомерным центром таких звеньев является двойная связь. Другим распространенным типом конфигурационной изомерии является *l, d* – изомерия звеньев строения (рисунок 8).

Атом углерода  $\text{C}^*$  является стереоизомерным центром.  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  – заместители различного строения, обуславливающие асимметричность атома углерода  $\text{C}^*$  (рисунок 8). Например, для полимеров со звеньями -

$CH_2-CHR$ - возможно существование звена в виде двух изомеров: **I** - левосторонний (I) и **d** - правосторонний (II). В макромолекулах, содержащих асимметрические атомы C, связанные с заместителем X, возможно различное пространственное расположение групп X.

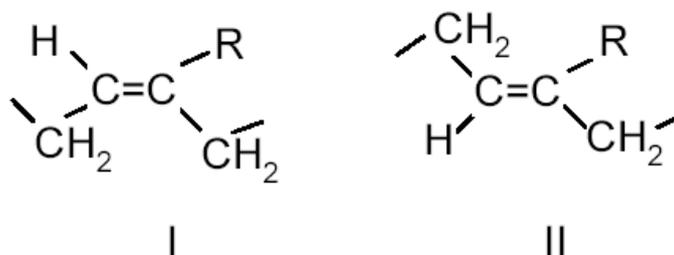


Рис. 7. Цис- (I) и транс- (II) конфигурация

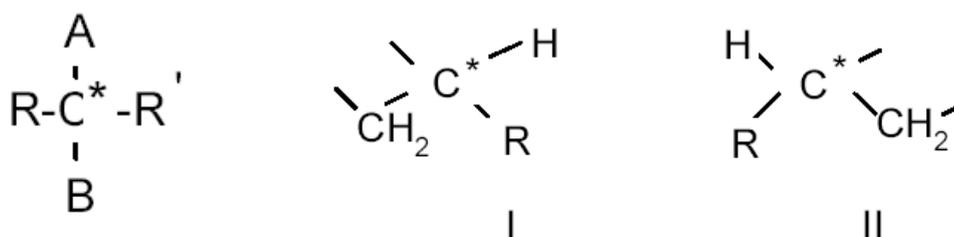


Рис. 8. Пример l, d - изомерия звеньев строения

В зависимости от порядка построения звеньев в цепь различают: изотактические полимеры, в макромолекулах которых все асимметрические атомы C имеют одинаковые конфигурации; синдиотактические полимеры, в макромолекулах которых асимметрические атомы имеют обе чередующиеся конфигурации, и атактические полимеры без определенного порядка в распределении конфигурации асимметрических атомов (рисунок 9).

Конфигурация повторяющегося участка цепи определяется также ориентацией мономерных звеньев вдоль цепи.

В частности, различие в способах ориентации мономерных звеньев в полимерной цепи проявляется, например, при полимеризации алкенов. Как стереорегулярность цепи, так и цис-, транс-изомерия повторяющихся звеньев макромолекул оказывает существенное влияние на комплекс свойств полимеров.

Полимеры со стереорегулярными макромолекулами часто являются кристаллическими, тогда как полимеры с нестереорегулярными макромолекулами, как правило, аморфны. Яркий пример влияния

стереоизомерии звеньев на свойства может быть продемонстрирован на полиизопрене: цис-изомер этого полимера является каучуком, транс-изомер, известный как гуттаперча, по свойствам напоминает пластик.

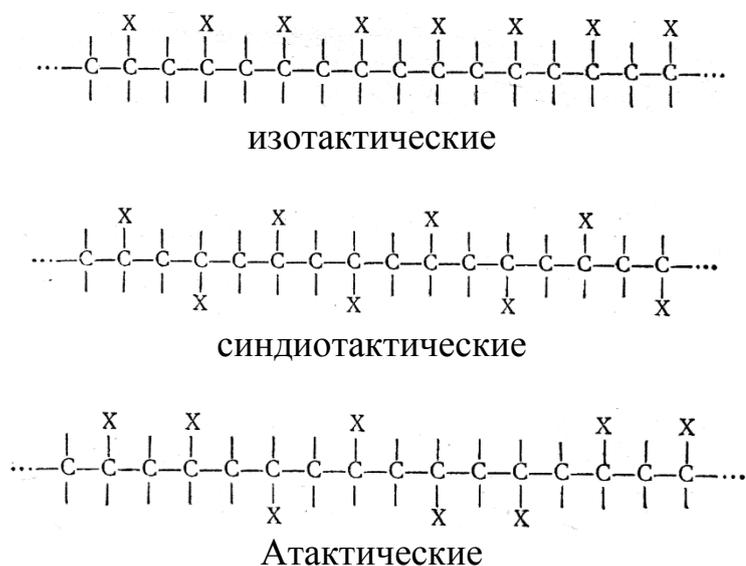


Рис. 9. Конфигурация повторяющегося участка мономерного звена

#### 1.4 Надмолекулярная структура полимеров

Надмолекулярная структура полимеров - физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения макромолекул. Физические свойства готовых изделий из полимеров зависят не только от химического состава, строения, размеров и гибкости макромолекул, но и от их взаимного расположения, т.е. от надмолекулярной структуры полимера. Эта структура может быть придана материалу в технологических процессах переработки, но в то же время она зависит от межмолекулярного воздействия. У полимеров в аморфном состоянии существует ближний порядок в расположениях макромолекул, который в соответствии с их большими размерами и меньшей подвижностью должен проявляться в значительно больших объёмах и сохраняться намного дольше, чем в аморфных низкомолекулярных веществах. Сопоставление роевого строения жидкостей со структурой аморфных полимерных тел привело советских учёных В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского к предположению, что простейшими формами надмолекулярных структур в аморфном состоянии полимеров являются глобулярные или фибриллярные (пачечные) агрегаты макромолекул, представляющие собой длительно живущие флуктуационные образования большого размера (рисунок 10). Эти простейшие образования, для возникновения которых достаточно действия даже слабых (ван-дер-ваальсовых) сил, при наличии в макромолекулах

сильно взаимодействующих (например, ионных) групп способны агрегироваться в более сложные, пока мало изученные формы надмолекулярных структур. При переходе от стеклообразного состояния через высокоэластическое к вязкотекучему надмолекулярная структура аморфных полимеров становится менее выраженной и более подвижной.

У полимеров в кристаллическом состоянии (рисунок 11) агрегация макромолекул приводит к образованию разных типов кристаллитов, которые представляют собой одну из простейших форм надмолекулярных структур. В свою очередь, кристаллиты объединяются в более сложные формы надмолекулярных структур (например, фибриллы, сферолиты, сростки сферолитов в виде лент и пластин). Прямое их наблюдение во многих случаях возможно при помощи электронной и световой микроскопии.

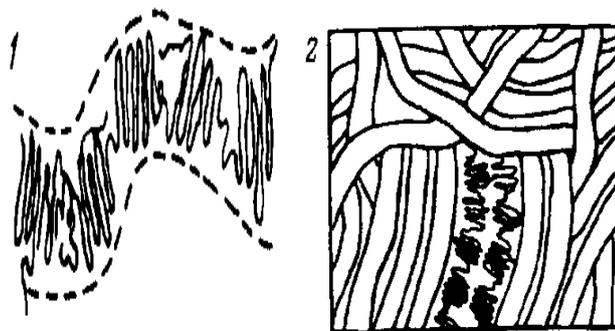


Рис. 10. Двумерная модель складчатой фибриллы (1) и схема расположения фибрилл в неориентированном аморфном полимере (2)

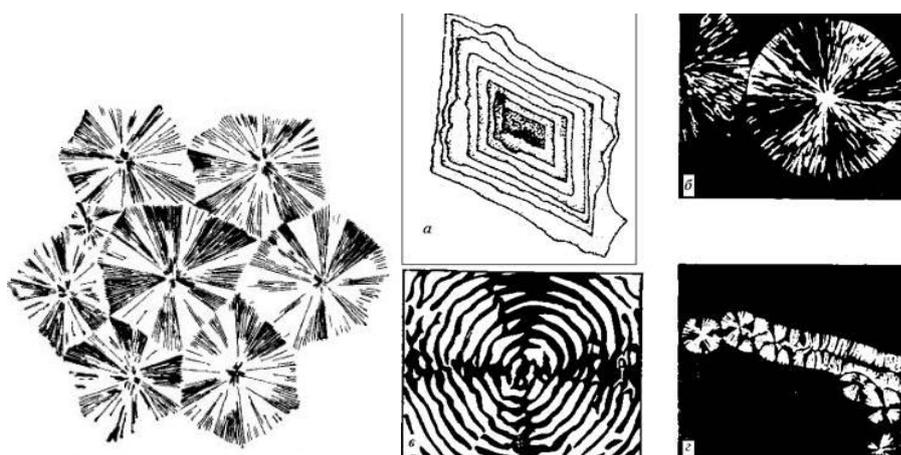


Рис. 11. Надмолекулярная структуры полимеров.  
 Слева - Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена). Справа: а) монокристалл полиэтилена; б) радиальный сферолит; в) кольцевой сферолит; г) сферолитная лента (изотактический полистирол)

Различия в надмолекулярных структурах заметно влияют на физические свойства полимера, которые поэтому не определяются одним лишь его химическим строением. Направленное изменение надмолекулярных структур, достигаемое температурными, механическими и др. воздействиями, существенно влияет на комплекс свойств полимерного тела и широко применяется в промышленности при изготовлении высокопрочных волокон и плёнок, модифицирование пластмасс (рисунок 12). Изменение надмолекулярных структур полимерных изделий при эксплуатации - одна из причин их старения.

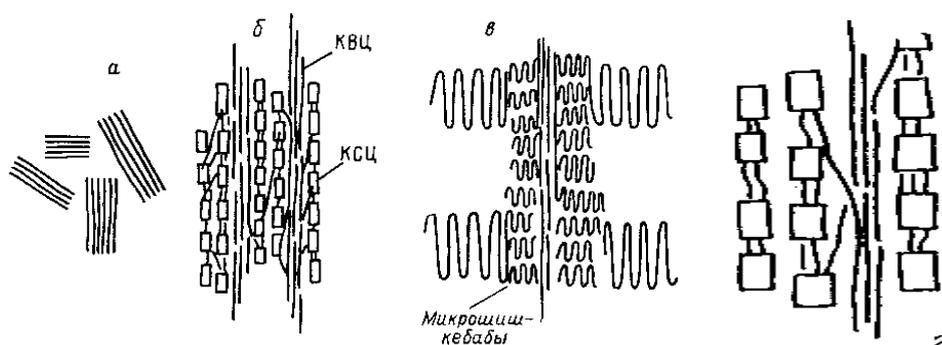


Рис. 12. Схема надмолекулярной структуры полимеров, закристаллизованных в разных условиях.

- а) под давлением; б) в капилляре; в) в перемешиваемых растворах;  
г) при растяжении расплава

Благодаря особенностям структуры полимеры характеризуются наличием большого свободного объема. В теории свободного объема вещество рассматривается состоящим из объема, занятого молекулами, и свободного или незанятого молекулами объема. Свободный объем состоит из ячеек молекулярных размеров. Для осуществления вращательного или поступательного движения сегментов макромолекул также необходимо наличие минимального свободного объема. В стеклообразном состоянии, при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$ , свободный объем заморожен и имеет вполне определенную фиксированную величину. В этих условиях стеклообразный материал расширяется или сжимается с изменением температуры в результате увеличения амплитуды колебания атомов.

### 1.5 Молекулярная масса полимеров

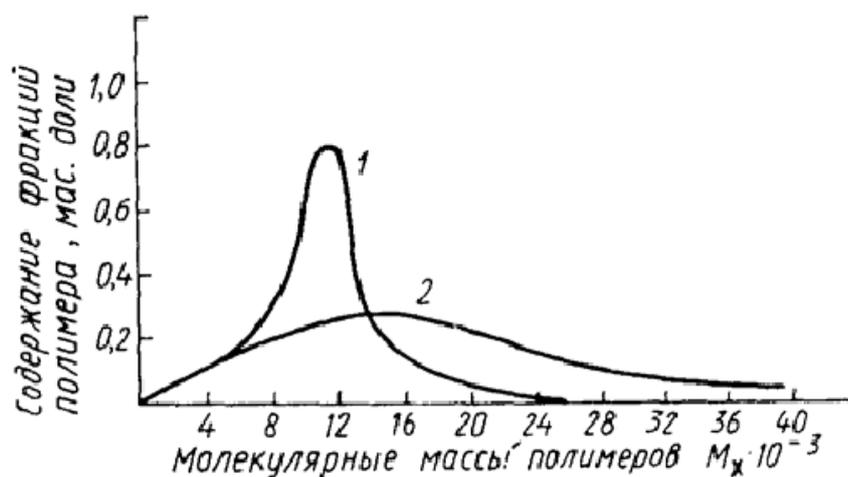
Полимеры, даже предельно очищенные, не являются индивидуальными соединениями в общепринятом смысле, а представляют собой смесь полимер-гомологов. Это вещества одинакового химического состава, но различных степеней полимеризации, т.е. различных

молекулярных масс. Молекулярная масса полимеров может меняться в широких пределах

Полимеры характеризуются значительной неоднородностью по длинам и молекулярной массе макромолекул. Полимолекулярность оказывает значительное влияние на основные свойства полимеров. Низкомолекулярные фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а высокомолекулярные фракции оказывают обратное влияние – обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но затрудняют переработку. В отличие от синтетических полимеров биополимеры - это индивидуальные соединения, все молекулы которых имеют строго одинаковую молекулярную массу.

Понятие молекулярная масса и макромолекула теряют свой смысл для сшитых полимеров с пространственной, трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют плотностью (или частотой) сшивки, то есть длиной отрезков цепей между узлами трёхмерной сетки.

Молекулярная масса ( $M_m$ ) служит мерой длины цепной молекулы. Молекулярную массу характеризуют числом повторяющихся звеньев или степенью полимеризации макромолекулы. Степень полимеризации ( $P$ ) связана с молекулярной массой ( $M$ ) простым соотношением:  $M = Pm$ , где  $m$  - молекулярная масса звена. Полидисперсность или молекулярно-массовое распределение ММР - это соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера (рисунок 13). Существование ММР характерно главным образом для синтетических полимеров. Полидисперсность является следствием случайного характера реакций образования полимера, а в некоторых случаях и следствием разрушения или соединения макромолекул.



Кривая 1 – узкое ММР. Кривая 2 - широкое ММР

Рис. 13. Распределение полимеров по массе

Мерой полидисперсности полимеров является величина  $M_w/M_n$ , где  $M_w$  и  $M_n$  – среднemasсовая и среднечисловая молекулярная масса, причем  $M_w > M_n$ .

Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают по формуле:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}, \quad (1)$$

где  $n_i$  – число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

Среднемассовую молекулярную массу рассчитывают по формуле:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}, \quad (2)$$

Для экспериментального определения молекулярной массы ВМС применимы почти все физико-химические методы, используемые для определения молекулярной массы низкомолекулярных веществ: криоскопический, эбулиоскопический, осмотический, диффузионный, вискозиметрический и др. В указанных методах применяются растворы ВМС в подходящих растворителях. Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений можно разделить на две группы:

- 1) криоскопический, эбулиоскопический, осмотический, основанные на вычислении молярной концентрации раствора, т. е. на определении числа частиц в навеске ВМС
- 2) диффузионный, вискозиметрический методы, основанные на вычислении среднего размера частиц в растворе.

## 1.6 Строение атома углерода

Атом углерода состоит из ядра, имеющего положительный заряд +6 (так как содержит шесть протонов), и электронной оболочки, на которой находятся шесть электронов, расположенных на двух энергетических уровнях/слоях (рисунок 14).

Реальное строение атома углерода гораздо сложнее, чем представлено на приведенной схеме. Дело в том, что «живущий» в пространстве вокруг ядра электрон обладает одновременно свойствами и частицы (имеет массу 1/1840 от массы протона или нейтрона), и волны (способен к огибанию препятствий — дифракции, характеризуется определенной амплитудой, длиной волны, частотой колебаний и т. д.).

Нельзя точно определить положение электрона в пространстве вокруг ядра. Поэтому говорят о большей или меньшей вероятности пребывания электрона в данной области пространства. Если бы могли сфотографировать атом и на снимке положение электрона отражалось бы в виде точки, то при наложении огромного числа таких снимков мы получили бы картину электронного облака.

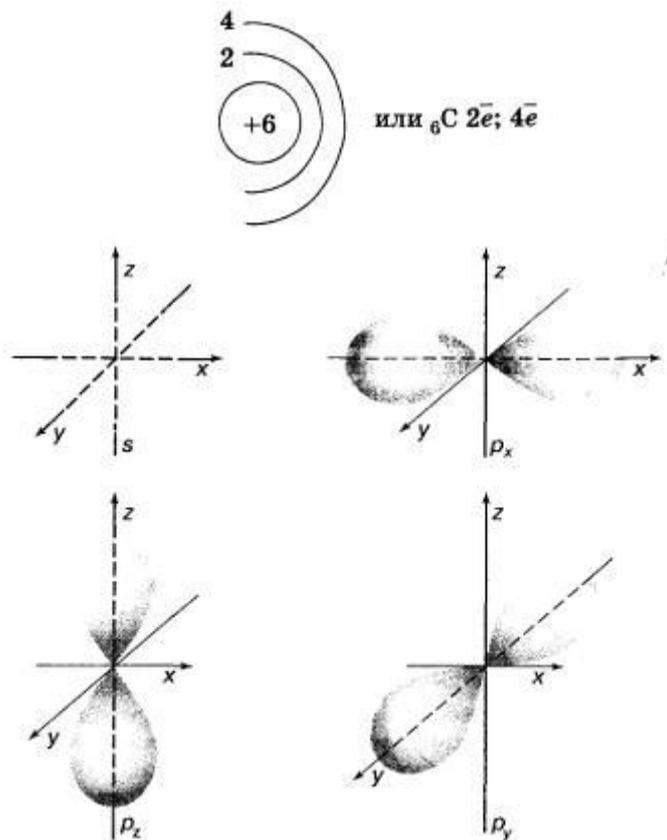


Рис. 14. Строение атома углерода

Чем больше плотность этого облака, тем с большей вероятностью электрон находится в этой области. Пространство вокруг ядра, в котором заключено 90% электронного облака, называется орбиталью. Это означает, что 90% времени электрон находится в этом ограниченном пространстве. Атом углерода имеет два вида орбиталей: *s*-орбитали сферической формы и *p*-орбитали в форме гантели или объемной восьмерки (рис. 14). Эти орбитали отличаются друг от друга не только формой, но и удаленностью от ядра атома. Чем более удалена от ядра орбиталь, тем большую энергию имеет электрон на этой орбитали. Энергия электрона - важнейшая характеристика его состояния. Причем, и это очень важно, энергия электрона в атоме может принимать только определенные значения, а сам электрон может занимать орбиталь на определенном расстоянии от ядра. Эти орбитали отличаются запасом (уровнем) энергии. Чтобы различать энергетические уровни, их нумеруют в порядке удаления от ядра. Ближайший к ядру - первый (1), затем второй (2) и т. д. В атоме углерода первый уровень составляет одна *s*-орбиталь, на которой находятся два электрона. Второй энергетический уровень атома углерода также содержит *s*-орбиталь, но большего размера, так как запас энергии электронов на ней выше, чем у электронов первого уровня, а также три *p*-орбитали. Это гантелеобразные орбитали одного размера, которые взаимно

перпендикулярны, подобно осям координат  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рисунок 14). Каждую орбиталь могут занимать два электрона, но с противоположными значениями спинов. Спин электрона появляется лишь при взаимодействии его с другими электронами и с внешним магнитным полем. Спин может иметь только два значения - положительное и отрицательное. Чтобы представить расположение электронов в атоме, надо помнить, что каждый электрон занимает энергетически наиболее выгодное положение, при котором запас его энергии будет наименьшим. Он всегда стремится занять наиболее близкое к ядру положение и попасть на орбиталь более простой формы (например, сначала на  $s$ -, а уж потом на  $p$ -орбиталь). А если в пределах одного уровня имеется несколько одинаковых орбиталей, электроны размещаются вначале каждый на отдельной орбитали с одинаковыми спинами, а уж затем попарно, но с противоположными спинами. Соответственно электронная формула атома углерода будет иметь вид  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Очень часто строение электронных оболочек атомов отображают с помощью электронно-графических формул. В них каждая орбиталь обозначается одной клеткой; каждый электрон - стрелкой; направление стрелки соответствует направлению спина. Изобразим электронно-графические формулы атомов углерода и водорода (рисунок 15).

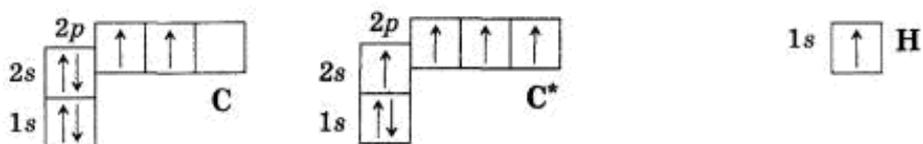


Рис. 15. Электронно-графические формулы атома углерода в основном и возбужденном состояниях и электронно-графическая формула атома водорода

Валентность химического элемента определяется числом неспаренных электронов. Атом углерода, как видно из электронно-графической формулы, имеет два неспаренных электрона, поэтому с их участием могут образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а всегда четырехвалентен. Это можно объяснить тем, что в возбужденном (получившем дополнительную энергию) атоме происходит распаривание  $2s$ -электронов и переход одного из них на  $2p$ -орбиталь. Такой атом имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырех ковалентных связей.

Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома перекрывалась с орбиталью другого, при этом чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

В молекуле водорода образование ковалентной связи происходит за счет перекрывания *s*-орбиталей (рисунок 16, верх). Расстояние между ядрами атомов водорода, или длина связи, составляет  $7,4 \cdot 10^{-2}$  нм, а ее прочность - 435 кДж/моль. Для сравнения: в молекуле фтора ковалентная связь образуется за счет перекрывания двух *p*-орбиталей (рисунок 16). Длина связи фтор—фтор равна  $14,2 \cdot 10^{-2}$  нм, а прочность (энергия) связи - 154 кДж/моль.

Химические связи, образующиеся в результате перекрывания электронных орбиталей вдоль линии связи, называются сигма-связями. Линия связи - прямая, соединяющая ядра атомов. Для *s*-орбиталей возможен лишь единственный способ перекрывания - с образованием  $\sigma$ -связей.

Для *p*-орбиталей возможно два вида перекрывания с образованием  $\sigma$ -связей. *p*-орбитали также могут перекрываться в двух областях, образуя ковалентную связь другого вида - за счет «бокового» перекрывания (рисунок 16, 17).

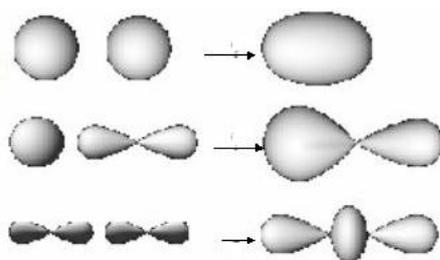


Рис. 16. Схема перекрывания орбиталей: верх - сигма-связь из двух *s*-АО; середина – сигма-связь из *s*-АО и *p*-АО; низ - сигма-связь двух *p*-АО

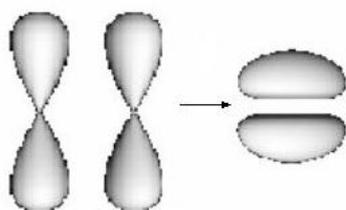


Рис. 17. Схема перекрывания *p*-орбиталей:  $\pi$ - $\sigma$  связь из двух *p*-АО

Химические связи, образующиеся в результате «бокового» перекрывания электронных орбиталей вне линии связи, т. е. в двух областях, называются  $\pi$ -связями (пи-связями). Такой вид связи характерен для молекул алкенов - этилена, ацетилен и др.

*Гибридизация орбиталей. Валентные состояния атома углерода.* Гибридизация орбиталей - гипотетический процесс смешения разных (*s*, *p*, *d*, *f*) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением одинаковых орбиталей, эквивалентных по своим

характеристикам. Концепция гибридизации валентных атомных орбиталей была предложена американским химиком Лайнусом Полингом для ответа на вопрос, почему при наличии у центрального атома разных ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) валентных орбиталей, образованные им связи в многоатомных молекулах с одинаковыми лигандами оказываются эквивалентными по своим энергетическим и пространственным характеристикам. Сама гибридизация не является реальным физическим процессом, а только удобной моделью, позволяющей объяснить электронное строение молекул, в частности гипотетические видоизменения атомных орбиталей при образовании ковалентной химической связи, в частности, выравнивание длин химических связей и валентных углов в молекуле.

**$sp^3$ -гибридизация.** Происходит при смешивании одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей, образуя четыре равноценные по форме и энергии  $sp^3$ -гибридные орбитали. Оси  $sp^3$ -гибридных орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, тогда как ядро центрального атома расположено в центре описанной сферы этого тетраэдра. Угол между любыми двумя осями приближённо равен  $109^\circ 28'$ , что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов (рисунок 18).

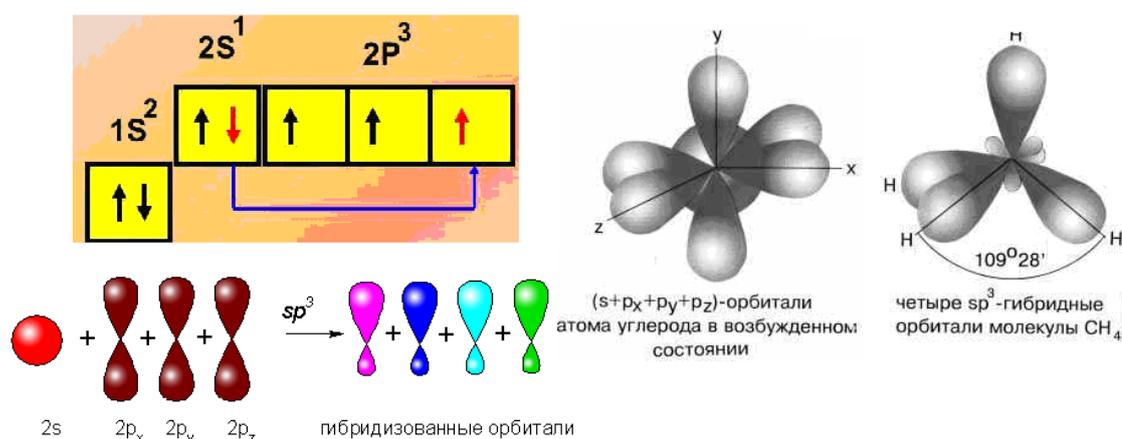


Рис. 18. Схема  $sp^3$ -гибридизации

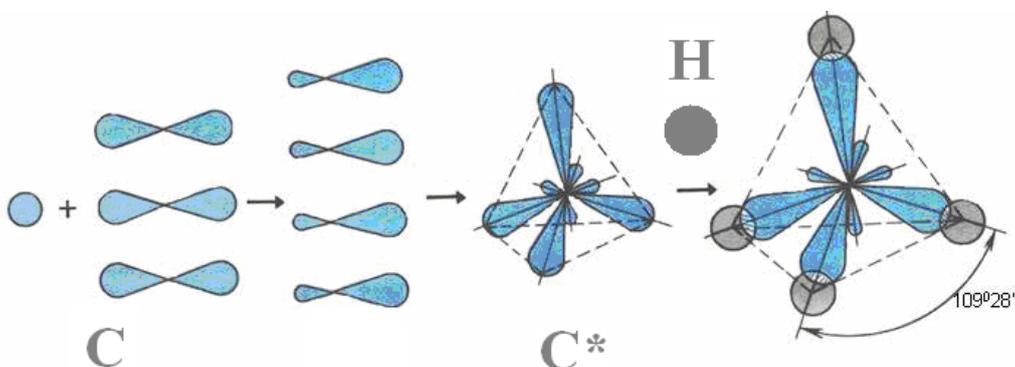


Рис. 19. Схемы образования молекулы метана

Также  $sp^3$ -орбитали могут образовывать четыре  $\sigma$ -связи с другими атомами или заполняться не поделёнными парами электронов. Такое состояние характерно для атомов углерода в насыщенных углеводородах и соответственно в алкильных радикалах и их производных. На рисунке 19 представлена схемы образования молекулы метана.

**$sp^2$ -гибридизация.**  $sp^2$ -гибридизация - происходит при смешивании одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей (рисунок 20). Образуются три гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120 градусов. Негибридная  $p$ -атомная орбиталь перпендикулярна плоскости и, как правило, участвует в образовании  $\pi$ -связей.

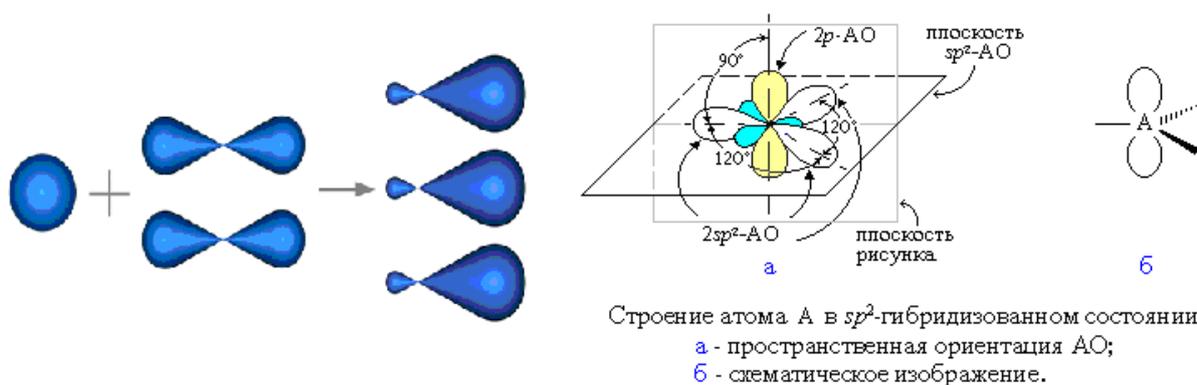


Рис. 20. Схема  $sp^2$ -гибридизации

**Образование двойной связи  $C=C$ .** На рисунке 21 представлена схема образования двойной связи.

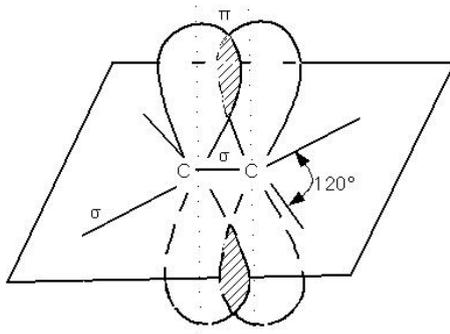


Рис. 21. Образование двойной связи  $C=C$

Двойная связь является сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность.  $\sigma$ -связь возникает при осевом перекрывании  $sp^2$ -гибридных орбиталей, а  $\pi$ -связь - при боковом перекрывании  $p$ -орбиталей соседних  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода.  $\sigma$ -связи, образуемые  $sp^2$ -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120°.  $\pi$ -

связь - перпендикулярна плоскости  $\sigma$ -связи. По своей природе  $\pi$ -связь резко отличается от  $\sigma$ -связи:  $\pi$ -связь менее прочная вследствие меньшей эффективности перекрывания  $p$ -орбиталей.  $\pi$ -связь непрочная и легко поляризуется длина двойной связи  $C=C$  составляет 0,134 нм (рисунок 22).

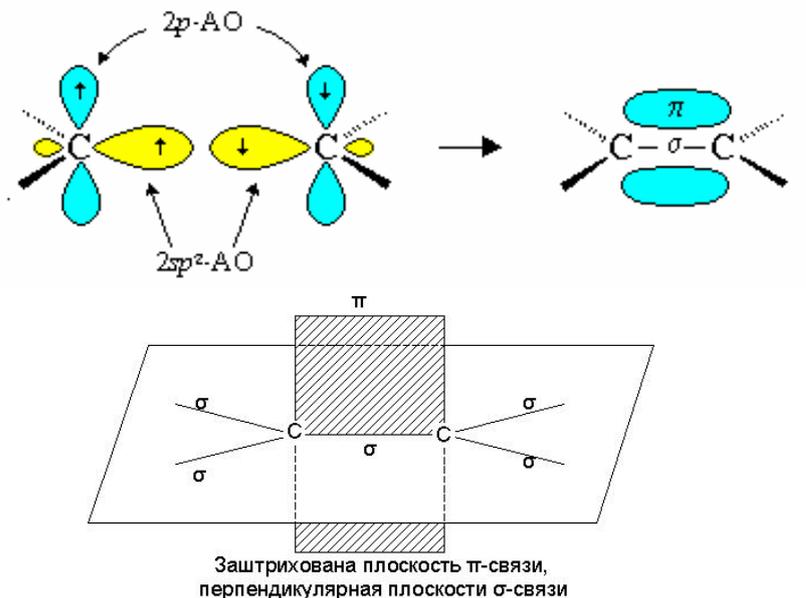


Рис. 22. Схемы образования двойной связи.

Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой (рис. 23).

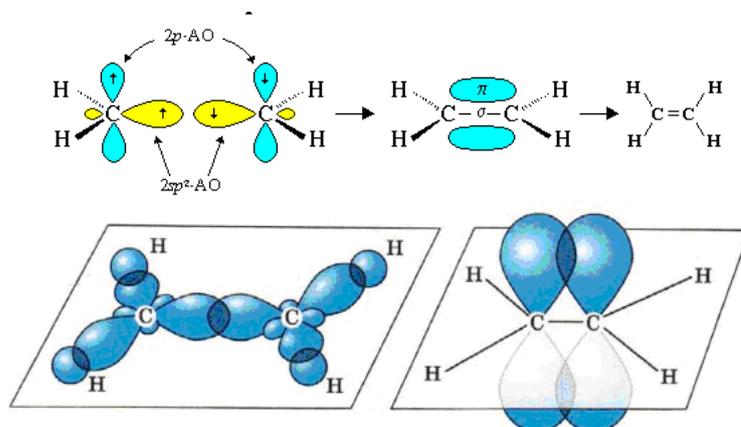


Рис. 23. Схема образования связей в молекуле этилена

$\sigma$ -связи, образуемые  $sp^2$ -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Поэтому молекула этилена имеет плоское строение. Негибридные  $p$ -орбитали располагаются в плоскости перпендикулярной  $\sigma$ -связи, образуемой  $sp^2$ -гибридными орбиталями.

**$sp$ -гибридизация.**  $sp$ -гибридизация происходит при смешивании одной  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей. Образуются две равноценные  $sp$ -атомные

орбитали, расположенные линейно под углом  $180^\circ$  и направленные в разные стороны от ядра центрального атома. Две оставшиеся негибридные  $p$ -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях и участвуют в образовании  $\pi$ -связей, либо занимаются не поделёнными парами электронов (рисунок 24).

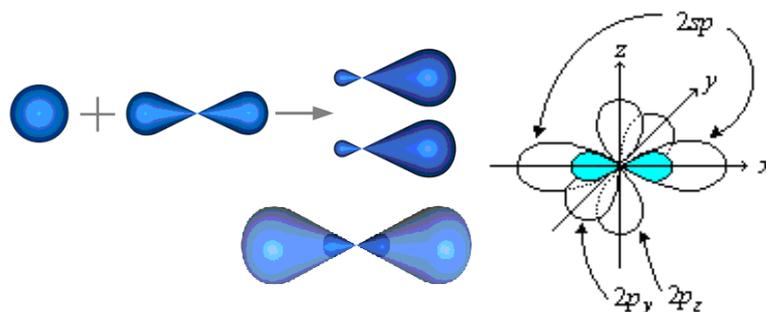


Рис. 24. Образование  $sp$ -гибридных орбиталей. Модель атома с  $sp$ -гибридными орбиталями

Строение молекулы ацетилена - первого представителя гомологического ряда углеводородов с тройной связью представлено на рисунке 25.

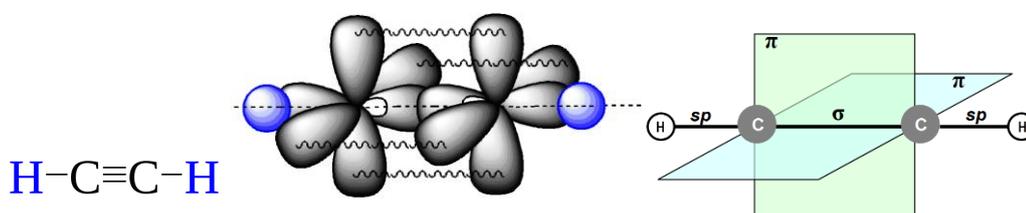


Рис.25. Строение молекулы ацетилена

### 1.7 Способы синтеза полимеров

Полимеры синтезируют из низкомолекулярных веществ, выделяемых из угля, нефти или природного газа (мономеров) методами: полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения.

*Поликонденсация* - образование полимеров из би- или полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводорода и др.), рисунок 26.

В отличие от полимеризации, при поликонденсации происходит постепенное объединение участков цепи со свободными валентностями на концах по схеме  $A_n + A_m \rightarrow A_{n+m}$ . Пример такого объединения - так называемая реакция этерификации:  $R-COOH + R'-OH \leftrightarrow RCOOR' + H_2O$ , где R и R' - два участка полимерной цепи.

Естественно, что для того чтобы после реакции продолжался рост цепи, т. е. соединение RCOOR' было бы способно к объединению с другими такими же соединениями, необходимо наличие на внешних концах участков R и R' функциональных групп (типа COOH и OH).



Рис.26. Образование полиэфира из гликоля и дикарбоновой кислоты

Процесс поликонденсации можно прерывать с целью введения в реакцию требуемых реагентов и проведения горячего формования, т. е. поликонденсацию можно осуществлять периодическим способом. В результате образуется полимер, имеющий в цепи ряд разнородных групп - фактически два попеременно чередующихся полимера. Это позволяет создавать материалы, сочетающие свойства обоих компонентов (ударопрочные пластики).

Следует отметить, что при реакции поликонденсации, как правило, происходит выделение простейших низкомолекулярных веществ (в примере выше это вода, H<sub>2</sub>O). Таким образом, элементарный состав при поликонденсации изменяется (в отличие от полимеризации). Еще одна отличительная черта поликонденсации - обратимость реакции: одновременно протекают и образование более длинных цепей, и их распад (деструкция). Последний процесс происходит в основном под влиянием низкомолекулярных продуктов реакции, поэтому, если мы хотим получить достаточно длинные полимерные цепи, по ходу реакции необходимо удалять образующиеся низкомолекулярные вещества.

Из сказанного ясно, что полимерные цепи, получившиеся в результате случайных химических реакций полимеризации или поликонденсации из смеси мономеров, должны иметь достаточно широкое распределение по длинам. Это действительно так; при наличии такого распределения о полимерной системе говорят, как о полидисперсной. Полидисперсность или молекулярно-массовое распределение полимеров, т. е. одновременное существование в одном и том же полимерном веществе длинных и коротких цепей, что определяет соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера Полидисперсность полимеров необходимо всегда принимать во внимание при анализе свойств полимерных систем. Для

устранения полидисперсности часто производят фракционирование, т. е. разделение цепей по длинам или молекулярным массам

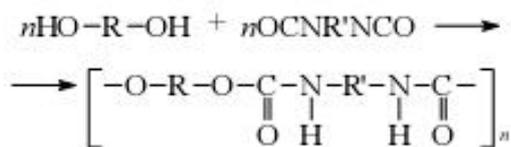


Рис.27. Образование полиуретана из диизоцианата и гликоля

*Полиприсоединение* - химическое присоединение бифункциональных молекул, мономеров, к растущей макромолекуле полимера, протекающее без образования низкомолекулярных веществ (рисунок 27).

*Полимеризация* – последовательное химическое присоединение молекул мономера к растущей макромолекуле полимера, протекающее по радикальному (ионному) механизму с разрывом кратных связей или при раскрытии циклов (рисунок 28).

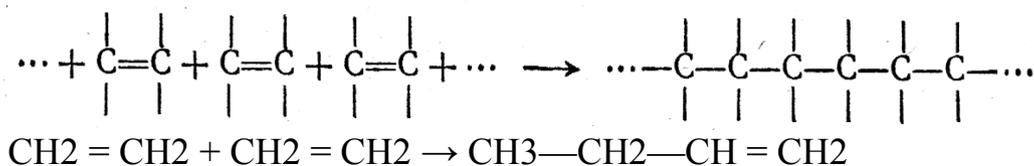


Рис. 28. Полимеризация олефина в полиолефин

При полимеризации происходит последовательное присоединение мономеров к растущей полимерной цепи по схеме  $A_n + A \rightarrow A_{n+1}$ .

Например, полиэтилен получается при полимеризации этилена:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . При реакции двух молекул этилена при определенных условиях может образовываться бутилен:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Затем бутилен может объединяться еще с одной молекулой этилена с получением цепочки уже из шести атомов углерода и т. д. «Захватывая» все большее число молекул этилена, цепочка все больше удлиняется, в результате чего образуется макромолекула полиэтилена.

Стадии полимеризации:

- 1) Инициирование - необходимо затратить энергию для образования из мономера активного центра (инициация полимеризации). Таким активным центром может быть свободный радикал или ион.
- 2) Рост цепи - тип частицы, передающей рост цепи - свободный радикал или ион.
- 3) Обрыв цепи. Передача цепи.

Основные особенности процесса полимеризации. Во-первых, для осуществления этого процесса необходимо, чтобы молекула мономера содержала хотя бы одну двойную (или тройную) связь.

Во-вторых, поскольку полимеризация состоит просто в перераспределении валентных связей между молекулами вещества (одна двойная связь превращается в две одиночных), она, как правило, не сопровождается выделением побочных продуктов и протекает без изменения элементарного состава (т. е. состава атомов, входящих в полимеризующуюся систему).

Выделяют два типа реакции полимеризации в зависимости от природы активного центра растущей цепи - ионная полимеризация и радикальная.

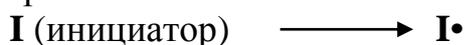
*Ионная полимеризация* - это цепной процесс, в котором активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие с противоионами пару. Для ионной полимеризации характерно большее влияние природы реакционной среды на скорость процесса и структуру образующегося полимера, так как в системе могут сосуществовать ионные центры различного типа, причем их соотношение изменяется при изменении температуры

*Радикальная полимеризация* - радикально-цепной процесс, в котором активные центры роста макромолекул являются свободными радикалами.

В результате каждого элементарного акта происходит образование нового радикала, к которому присоединяется новая нейтральная молекула, т.е. кинетическая цепь превращается в материальную. Схема процесса радикальной полимеризации на рисунке 29.

Основной вопрос - при каких условиях начинается процесс роста цепи и когда он заканчивается? Сама по себе реакция полимеризации (в частности, ее первый шаг - инициирование) не пойдет, необходимо затратить энергию для образования из мономера активного центра (инициатора полимеризации). Таким активным центром может быть свободный радикал или ион. Образование активных центров может происходить под влиянием тепловой энергии, света, радиоактивного облучения, а также при введении в систему так называемых инициаторов, т. е. веществ, легко образующих свободные радикалы (пример - перекись водорода). После образования активного центра реакция полимеризации идет самопроизвольно.

I. Инициирование - образование начальных свободных радикалов



II. Рост цепи



III. Обрыв цепи



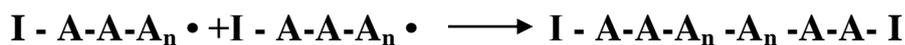
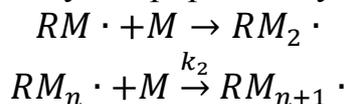


Рис. 29. Схема процесса радикальной полимеризации

Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему макрорадикалу:

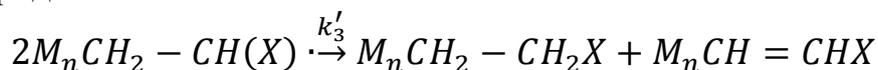


Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи. Скорость реакции роста цепи выражается формулой:

$$v_2 = k_2[M][M_n \cdot], \quad (3)$$

Константа  $k_2$  не зависит от длины макрорадикала, выражает реакционную способность мономера и макрорадикала. Если активный центр на конце цепи перестает существовать (насыщается валентность свободного радикала, рекомбинирует ион и т. д.), то процесс роста цепи при полимеризации прекращается, и говорят, что при этом происходит обрыв цепи. Орыв цепи может произойти по естественным причинам (например, в результате встречи свободных радикалов на концах двух растущих цепей), он может также быть стимулирован специально введенными веществами - ингибиторами. Рост цепи может прекратиться и в результате исчерпания мономера. Ограничение растущих цепей при радикальной полимеризации возможно путем обрыва и (или) передачи цепи. Орыв цепи - необратимая дезактивация растущих цепей протекает обычно в результате диспропорционирования двух макрорадикалов или их рекомбинации.

Диспропорционирование - один макрорадикал отщепляет от другого атом водорода:



Рекомбинация - при встрече оба радикала образуют одну молекулу:



С увеличением степени превращения мономера в ходе радикальной полимеризации происходят существенные изменения состава и физических свойств реакционной среды, которые отражаются на кинетике реакции и характеристиках образующихся продуктов. Так, значительное увеличение вязкости среды ограничивает в первую очередь диффузионную подвижность макрорадикалов и, следовательно, снижает скорость обрыва,

что приводит к увеличению скорости радикальной полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера (гель-эффект). При образовании нерастворимого полимера подобные явления проявляются уже в начале процесса вследствие иммобилизации ("застревания") растущих цепей в матрице полимера.

На кинетику радикальной полимеризации влияет изменение температуры. Обычно скорость полимеризации возрастает в 2-3 раза при повышении температуры на 10°C. Повышение температуры облегчает распад инициатора на радикалы, вместе с тем возрастает подвижность всех частиц системы - молекул и радикалов - следовательно, увеличивается вероятность столкновения частиц. Это приводит к тому, что возрастают скорости реакций роста и обрыва цепи. Таким образом, с повышением температуры всегда общая скорость полимеризации увеличивается, а молекулярная масса полимера уменьшается, возрастает доля низкомолекулярных фракций. Повышение температуры способствует одновременно образованию разветвленных макромолекул, нарушению химической регулярности построения полимерной цепи. Влияние давления на процесс радикальной полимеризации обусловлено уменьшением объема системы. Например, плотности стирола и полистирола равны 0,91 и 1,06 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Согласно принципу Ле Шателье давление должно увеличивать скорость процесса. Действительно, при повышении давления в 1000 раз скорость полимеризации стирола увеличивается в 10 раз.

*Способы проведения радикальной полимеризации.* Радикальную полимеризацию проводят в основном в блоке (массе), растворе, эмульсии, суспензии и газовой фазе, при этом процесс может протекать в гомогенных или гетерогенных условиях. Кроме того, фазовое состояние исходной реакционной смеси может также меняться в ходе полимеризации.

*Полимеризация в блоке (в массе)* проводится в отсутствие растворителя, благодаря чему не происходит загрязнения полимера. Однако процесс трудно поддается регулированию вследствие высокой *экзотермичности* полимеризации. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к деструкции полимера, неоднородности его по молекулярной массе. Достоинствами полимеризации в массе является возможность получения полимера в форме сосуда, в котором проводится процесс без какой-либо дополнительной обработки.

*Полимеризация в растворе* лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку теплота реакции легко снимается растворителем, выполняющим также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей возрастает доля реакций передачи

цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера.

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами. По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяется и мономер, и полимер. Получаемый раствор используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя. По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и быть отделен фильтрованием.

*Полимеризация в суспензии* (бисерная или гранульная) широко используется для синтеза различных полимеров. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему специальных добавок - стабилизаторов. При полимеризации в суспензии применяют растворимые в мономере инициаторы. Процесс полимеризации осуществляется в каплях мономера, которые можно рассматривать как *микрореакторы* блочной полимеризации. Достоинством этого способа является хороший отвод тепла, а недостатком - возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

*Полимеризация в эмульсии* (латексная полимеризация, латекс - это водная коллоидная дисперсия полимерных частиц размером  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  см) также является широко распространенным способом получения полимеров. При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно используют воду, в качестве эмульгатора - различные мыла. Для инициирования процесса чаще всего применяют водорастворимые инициаторы, окислительно-восстановительные системы. Полимеризация может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера-вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

Достоинством эмульсионной полимеризации является возможность осуществления процесса с большими скоростями с образованием полимера высокой молекулярной массы, а также легкость теплоотвода; недостатками эмульсионной полимеризации являются необходимость удаления остатков эмульгаторов и большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

*При газофазной полимеризации* мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов могут использоваться кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.

*Твердофазная полимеризация* - это полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии. При этом молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру образующихся макромолекул. Для иницирования полимеризации используют ускоренные электроны или  $\gamma$ -излучение. Существует два крайних случая перехода мономерного кристалла в полимер (возможно множество промежуточных случаев):

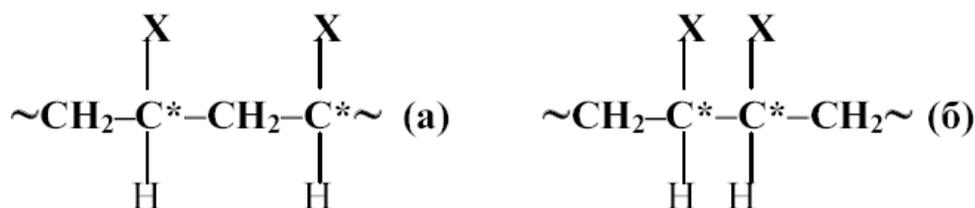
- структура мономерного кристалла существенно определяет структуру полимера, т.н. *топотактический процесс* (например, полимеризация сопряженных *диацетиленов* или *триоксана*). (Другой пример топотактической полимеризации - радиационно-химическая полимеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3 в гексагональных кристаллах мочевины, в которых образуются каналы, заполненные линейными последовательностями мономеров, причем полимер получается стереорегулярным.);

- полимер возникает как самостоятельная фаза в протяженных дефектах кристаллической решетки мономера, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; образующаяся полимерная фаза *аморфна* (например, полимеризация *акриламида*).

*Виды полимеризации.* Полимеризации может подвергаться либо один вид мономера (гомополимеризация), либо два или более (сополимеризация).

*Графт-сополимеризация* - образуются сополимеры, в которых основная цепь одного полимера «прививается» в качестве боковой цепи к другому полимеру.

*Стереоспецифическая полимеризация* (рисунок 30). Если полимеризация из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то полимеризация называется *стереоспецифической*. Полимеры называются *стереорегулярными*.



"голова к хвосту" (а).

"голова к голове" (б)

Рис. 30. Примеры построения макромолекул при стереоспецифической полимеризации

При стереоспецифической полимеризации присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром и молекулой мономера (рисунок 31).

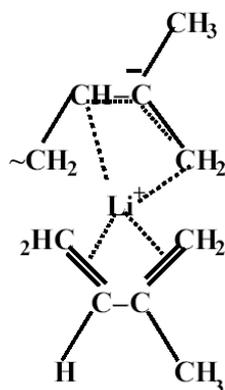


Рис. 31. Образование комплекса между активным центром и молекулой мономера при стереоспецифической полимеризации

Координация в комплексе обеспечивает ориентацию молекул мономера и стереоспецифическое раскрытие кратной связи, и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи.

*Живая полимеризация* (Living free radical polymerization) - свободно-радикальной полимеризация является одним из видов живой полимеризации, где активный конец полимерной цепи является свободным радикалом, существующим длительное время. Скорость зарождения цепей гораздо больше, чем скорость роста цепи. В результате, полимерные цепи растут с более постоянной скоростью, чем при традиционной цепной полимеризации и их длины одинаковы (т.е. они имеют очень низкую полидисперсность).

## 1.8 Методы переработки полимеров

*Прессование* – это пластическая деформация материала при действии на него давления и последующей фиксации формы изделия. Холодное прессование - процесс идет без нагревания. Литье под давлением заключается в нагревании материала до вязкотекучего состояния и передавливании его в закрытую литьевую форму, где материал приобретает конфигурацию внутренней полости формы и затвердевает.

*Экструзия* – это метод формования изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера через формующую головку с каналами необходимого профиля с последующим охлаждением, калиброванием и т.д. Для этого используют шнековые (червячные) экструдеры.

*Каландрование* – это процесс непрерывного формования полимерного материала при пропускании его расплава через зазор между вращающимися валиками каландра. При каландровании расплав полимерного материала проходит через каждый зазор только один раз. При этом происходит увеличение ширины ленты материала при одновременном ее утонении. В результате получают полотно заданной толщины и ширины.

*Формование на подложке.* Применяется при создании комбинированных материалов или пленок, в первом случае - за счет пропитки основы полимерными растворами или расплавами, а во втором – отливки полимерной пленки из раствора.

Формование на внутренней поверхности формы:

- Пневмовакуум-формование – процесс формования изделий из заготовок в виде пленки или листа, нагретых до температур высокоэластического состояния полимера

- Выдувное формование – выдавливание трубчатой заготовки на экструдере и ее раздувание сжатым воздухом

- Ротационное формование – метод изготовления полых изделий из порошков или паст термопластов

Формование на внешней поверхности формы методом намотки

Намотка – процесс формования полых изделий путем укладки армирующего материала, пропитанного полимерным связующим на оправку с последующим отверждением полученной заготовки и снятием ее с оправки

Полимерные пленки, листы, ленты из аморфных или кристаллических полимеров при нагревании подвергаются вытяжке – деформированию в одном (одноосная вытяжка) или двух (двухосная вытяжка) направлениях

## 1.9 Агрегатные состояния и полимеры

Существуют следующие агрегатные состояния обычных веществ — твердое (кристаллическое), жидкое, газообразное и плазма. Плазма возникает при очень высокой температуре, когда интенсивное тепловое движение приводит к ионизации молекул. Если подогреть до такой температуры полимерное вещество, то молекулярные цепочки просто распадутся на отдельные звенья, т. е. вещество перестанет быть полимерным. В этих случаях говорят, что произошла *деструкция* полимера. Традиционная классификация агрегатных состояний в применении к полимерным системам не очень удачна, особенно если учесть, что два из трех состояний — газообразное и чисто кристаллическое — для полимерных веществ не характерны. В самом деле, чтобы реализовать полимерный газ, надо заставить «летать» длинные массивные

макромолекулы. Ясно, что это возможно, только если, во-первых, исключить силу тяжести, и, во-вторых, поддерживать в сосуде очень низкое давление, отвечающее исключительно высокому вакууму. Совершенные полимерные монокристаллы иногда удается получить лишь с использованием специальных методов. Рассмотрим механизм кристаллизации макромолекул.

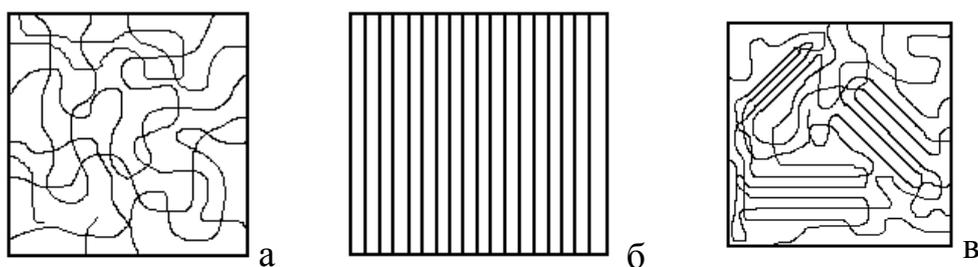


Рис. 32. Структура полимерной жидкости (а), совершенного кристалла (б), частично-кристаллического полимерного тела (в)

Пусть у нас вначале имеется жидкость из полимерных молекул (рисунок 32а), и пусть мы ее охлаждаем ниже температуры кристаллизации, когда энергетически наиболее выгодным является состояние совершенного кристалла (рисунок 32б). Но состояние, изображенное на рисунке 32б, не может возникнуть сразу. Поскольку кристаллизация идет независимо во всех частях системы, вначале возникают беспорядочно ориентированные относительно друг друга зародыши кристаллической фазы. Легко понять, что, когда зародыши становятся достаточно большими, структура «замораживается» (движения полимерных цепей относительно друг друга в кристаллической фазе сопряжены с преодолением огромных энергетических барьеров) и дальнейшая эволюция в сторону совершенной структуры оказывается практически невозможной. Поэтому, как правило, кристаллизующиеся полимеры образуют лишь частично-кристаллическую фазу: кристаллические области разделены аморфными прослойками (рисунок 32в).

Для возможных состояний полимерных веществ принята другая классификация, отличная от «традиционной». Говорят, что полимер может быть в одном из следующих четырех состояний: частично-кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В каком именно — это зависит от силы и характера взаимодействия звеньев.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Твердому агрегатному состоянию соответствует кристаллическое и аморфное фазовые состояния. Для аморфного полимера различают три физических

состояния — стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Каждое физическое состояние характеризуется определенным комплексом деформационных свойств, знание которых очень важно, как при переработке полимеров, так и при эксплуатации изделий из них, из одного физического состояния в другое полимер переходит при изменении температуры. Изменение температуры влияет на запас тепловой энергии макромолекул (микроскопические свойства) и вызывает изменения в механических свойствах полимеров (макроскопические свойства). Все три физических состояния высокомолекулярных *линейных* аморфных полимеров можно наблюдать, снимая термомеханическую кривую, показывающую деформации от температуры (рисунок 33).

Твердые аморфные тела принято называть стеклообразными. Жидкое агрегатное состояние полимеров называется вязкотекучим.

Полимеры в вязкотекучем состоянии представляют собой жидкости из макромолекул в чистом виде. Длинные молекулярные цепи перепутаны и могут при тепловом движении достаточно свободно перемещаться относительно друг друга. При наложении внешнего напряжения возникает упорядоченное движение макромолекул, т. е. течение жидкости. Однако из-за сильной взаимной перепутанности цепей течение развивается достаточно медленно, это отвечает тому известному факту, что вязкость полимерных жидкостей, как правило, велика. Именно поэтому данное состояние называется вязкотекучим. Другое название — полимерный расплав.



Рис. 33. Термомеханическая кривая полимера

Если соединить цепи полимерного расплава ковалентными химическими связями (сшивками) так, чтобы образовалась полимерная сетка тогда, с одной стороны, цепи не смогут перемещаться относительно друг друга на большие расстояния (поскольку они связаны в единую

сетку), т. е. течение станет невозможным. С другой стороны, на малых масштабах (меньших расстояния между двумя соседними сшивками) подвижность цепей сшивками не ограничивается. Поэтому, в частности, при растяжении образца полимерной сетки цепи, в исходном состоянии свернутые в клубковые конформации, могут существенно вытягиваться, обеспечивая исключительно большие упругие обратимые деформации. В этом случае говорят, что полимерное вещество находится в высокоэластическом состоянии. Всем известный пример высокоэластического полимера — резина.

Сцепление полимерных цепей в высокоэластическом веществе, исключаящее его течение, не обязательно должно быть связано с ковалентными химическими связями между соседними макромолекулами. Роль эффективных сшивок могут играть зародыши кристаллической фазы, топологические зацепления или небольшие области, в которых конформация отдельных цепей такова, что для реализации возможности их относительного движения требуется преодолеть весьма значительные энергетические барьеры («застеклованные», или «замороженные», области). Таким образом, высокоэластическое состояние может быть реализовано и без химического сшивания полимерных цепей друг с другом.

При понижении температуры многие полимеры из состояния расплава переходят в частично-кристаллическое состояние. Однако кристаллизуются при охлаждении далеко не все полимеры. Действительно, для кристаллизации необходима возможность реализации в полимере дальнего порядка. Но если, например, полимерная цепь представляет собой статистический сополимер из двух сортов звеньев, А и Б, то легко сообразить, что в этом случае дальний порядок в расположении звеньев в принципе невозможен из-за статистического (случайного) характера чередования звеньев А и Б в цепи. Следовательно, такие сополимеры при охлаждении кристаллизоваться не будут.

Такой же эффект имеет место не только в случае сополимеров, когда звенья А и Б различаются химически, но и в случае гомополимеров, у которых, однако, звенья могут находиться в различных пространственных конфигурациях. Для примера, изображенного на рисунке 34 схематически показаны две возможные конфигурации мономерного звена полипропилена. Если синтез полимера проводится при обычных условиях, то эти две конфигурации встречаются в цепи одинаково часто и следуют друг за другом в случайной последовательности (так называемый атактический полипропилен). В этом случае, очевидно, кристаллизация такого полимера невозможна. Если же производить синтез полипропилена специальным образом, то можно в принципе получить так называемый изотактический полипропилен, цепи которого содержат звенья,

отвечающие только одной из показанных на рисунке 34 конфигураций. Такой полимер легко кристаллизуется.



Рис. 34. Две возможные конфигурации мономерного звена полипропилена

Помимо полипропилена существует большое число других полимеров, которые при обычных условиях синтеза являются атактическими, т. е. некристаллизующимися. Упомянем те из этих полимеров, которые наиболее часто используются в обыденной жизни: полистирол, полиметилметакрилат (плексиглас), поливинилхлорид.

Какие же процессы происходят в некристаллизующихся полимерах при понижении температуры? Поскольку интенсивность теплового движения будет при этом убывать, энергетические барьеры для взаимного движения полимерных цепей будут становиться все более существенными. Постепенно это движение будет «замораживаться» — сначала на самых крупных, а потом на все меньших масштабах. В конце концов, любое тепловое движение на масштабах, больших размера звена, прекратится. Такое «замороженное» состояние и называется *стеклообразным*, а процесс перехода к этому состоянию — *стеклованием*. Этот переход обычно происходит в достаточно узком температурном интервале вблизи некоторой температуры  $T_{ст}$ , называемой температурой стеклования.

Таким образом, некристаллизующиеся полимеры при достаточно низкой температуре являются стеклами. Хорошо известны более или менее прозрачные стекла из уже упомянутых атактических полимеров — полистирола, плексигласа, поливинилхлорида (для первых двух из этих полимеров  $T_{ст} \approx 100^\circ\text{C}$ , для третьего  $T_{ст} \approx 80^\circ\text{C}$ ). Правда, обычные силикатные (оконные) стекла — не полимерный материал; они состоят из смеси нескольких низкомолекулярных веществ — двуокиси кремния, окисей бора, натрия и кальция. При охлаждении такая смесь стеклется; физический механизм этого — примерно такой же, как для полимерных стекол.

Остановимся здесь на вопросе: почему большинство стеклообразных полимеров являются прозрачными материалами, а для частично-кристаллических полимеров это не так? Дело в том, что их структура, содержит множество поверхностей между кристаллической и аморфной фазами. Свет многократно отражается на этих поверхностях рассеивается,

в результате чего вещество не пропускает свет, т. е. теряет прозрачность. В то же время плексигласовые стекла, например, обладают однородной структурой, во всяком случае масштаб возможных неоднородностей намного меньше длины волны света. Поэтому свет проходит через такие стекла, не рассеиваясь.

Все четыре возможных состояния полимерных веществ очень важны с точки зрения практики.

### **1.10 Свойства полимеров**

Пластмассы (торговое название твердых полимеров) характеризуются малой плотностью ( $0,85 - 1,8 \text{ г/см}^3$ ), чрезвычайно низкой электрической и тепловой проводимостью. Полимеры обладают не очень большой механической прочностью, но для них присуща малая хрупкость как для стеклообразных, так и кристаллических полимеров (органическое стекло), а также способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля, что используется при изготовлении волокон и плёнок. Еще одно полезное свойство полимеров - эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке.

При нагревании полимеры (часто с предварительным размягчением) разлагаются, то есть наблюдается деструкция. Полимеры чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от их химической природы). Полимеры - физиологически почти безвредны.

Свойства полимеров можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путем сочетания с другими материалами (такими как стеклянное волокно, текстильная ткань), введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др.

#### ***Оптические свойства полимеров.***

До недавнего времени одним из главных препятствий к использованию полимеров в элементах фотоники было значительная величина поглощения света, которая обусловлена колебательными спектрами поглощения органических молекул в ИК области.

Естественно, при значительных величинах поглощения света в волноводе, например, 6 - 10 дБ и более, необходимо было бы ставить усилитель после каждого чипа, что фактически сводит на нет преимущества полимерных интегральных схем. Поэтому все усилия разработчиков последних лет были направлены на уменьшение величины потерь.

На рисунке 35 приведена зависимость величины удельных потерь в волноводе, полученном на базе различных полимеров, разработанных за время развития полимерной фотоники.

Как видно, из рисунка, переход к фторированным полимерам позволил уменьшить величину потерь до уровня, достаточного для создания больших интегрально-оптических схем еще в 2000 году. На сегодняшний момент величина потерь в полимерных волноводах уже меньше, чем в структурах «кремний на кварце». Полимеры сейчас позиционируются как материалы с наименьшей величиной удельных потерь.

Таким образом, предельные характеристики потерь ПОВ могут быть установлены, если принимать во внимание потери на собственное поглощение и рассеяние материала. Поглощение света полимером в ИК-области спектра связано с возбуждением колебаний молекул. В ближней и средней ИК-областях (0,75-25 мкм) проявляются внутримолекулярные колебания, при которых меняется относительное расположение ядер атомов, составляющих молекулу.

Такие колебания сопровождаются изменением длин связей, соединяющих атомы (валентные колебания), и валентных углов между связями (деформационные колебания).

В каждом молекулярном колебании принимают участие в той или иной степени все атомы молекулы. Тем не менее, можно выделить такие колебания, в которых участвуют главным образом определенные атомы или группы атомов, роль остальных атомов молекулы оказывается незначительной. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими.

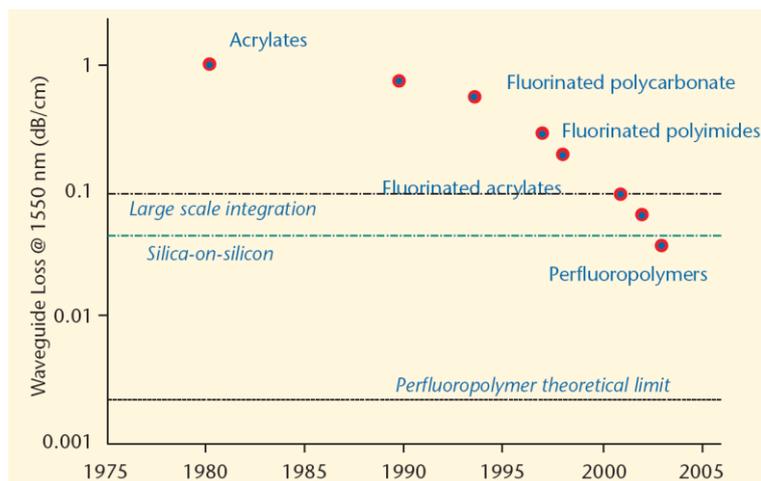


Рис. 35. Уменьшение величины потерь по мере развития материалов фотоники

Такие колебания сопровождаются изменением длин связей, соединяющих атомы (валентные колебания), и валентных углов между связями (деформационные колебания).

В каждом молекулярном колебании принимают участие в той или иной степени все атомы молекулы. Тем не менее, можно выделить такие колебания, в которых участвуют главным образом определенные атомы или группы атомов, роль остальных атомов молекулы оказывается незначительной. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими.

В спектрах поглощения тем больше полос и меньше окон прозрачности, чем сложнее химическое строение полимера (наличие в его макромолекуле ароматических колец, гетероатомов, кратных связей и пр.).

Макромолекулы с одной и той же химической структурой, но различной конфигурацией или конформацией (молекулы одной и той же химической структуры, отличающиеся геометрической формой благодаря возможности поворотов отдельных звеньев вокруг простых связей, соединяющих эти звенья) имеют разные колебания, а, следовательно, и различия в спектрах поглощения. Полимерные цепи могут содержать также примесные группы разного происхождения. Эти группы в молекулах полимера могут появиться в процессе полимеризации или образоваться в результате деструктивных и окислительных процессов при его переработке.

Кроме того, полимеры могут содержать остатки инициаторов, растворителей, катализаторов, а также специальные добавки. Добавки вводят для сохранения свойств полимеров при их переработке и эксплуатации (стабилизаторы) или для модификации свойств полимерного материала (пластификаторы, наполнители, красители, антистатик и пр.). Все соединения, которые образуются или вводятся в полимеры, в той или иной мере влияют на их оптические свойства.

Группы, избирательно поглощающие в этих областях спектра и определяющие окраску соединения (если поглощение оказывается в видимой области), называются хромофорами. Как правило, этот термин относится к группам, обуславливающим поглощение в интервале длин волн от 0,2 до 1,0 мкм. Присутствие в молекуле вблизи хромофорных групп других групп - таких, как  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $OCH_3$ , увеличивает длину волны поглощения (батохромный эффект). Такие группы, которые сами не поглощают, но повышают интенсивность поглощения и смещают его в длинноволновую область спектра, называют аукохромами. Смещение полос поглощения и изменение их интенсивности наблюдается и при взаимодействии хромофорных групп между собой.

Если исходить из предпосылки, что состояние молекулярных связей у полимеров при температуре выше температуры стеклования сохраняется, то можно считать, что потери на собственное рассеяние у полимерных

материалов обусловлены рэлеевским рассеянием, возникающим вследствие флуктуации плотности полимеров. У аморфных полимеров отмечаются лишь обычные флуктуации плотности, которые можно наблюдать в жидком состоянии, и не зафиксировано анизотропии, не свойственной жидкости. Существенные структурные изменения у жидкого и твердого аморфного полимера отсутствуют.

В отличие от широко распространенных оптических сред, таких как оптическое стекло, монокристаллы, полимерные материалы являются принципиально дисперсными системами. Малое светорассеяние в полимерах может быть обеспечено при использовании специальных мер, обеспечивающих однородность структуры полимера. Действительно, размеры полимерных молекул достаточно велики и достигают единиц микрон, более того, обычно молекулы в полимере связаны в глобулы, которые разделены аморфными областями, так, что структура становится дисперсной. Дисперсная структура полимеров приводит к наличию мало углового рассеяния света. Поэтому по Европейскому ASTM стандарту измерение рассеянного света проводят, суммируя рассеяние в телесном угле более  $5^\circ$ . Иначе говоря, принимается, что рассеяние в малых углах может быть весьма значительным.

В этом случае светорассеяние происходит на структурных неоднородностях с линейными размерами порядка длины световой волны. В кристаллических полимерах это области различной плотности или анизотропии и анизотропные области различной ориентации. Изучение светорассеяния позволяет судить о размерах, форме, степени анизотропии и ориентации рассеивающих элементов и структурной упорядоченности полимера. На характерных картинах светорассеяния наблюдаются световые рефлексии различной формы, в которых распределение интенсивности описывается обычным углом и азимутальным углом отклонения от вертикали в плоскости экрана или фотопластинки. По экспериментальной картине светорассеяния можно разделить вклад в интенсивность рассеяния флуктуации плотности и анизотропии (ориентации) и сделать заключение о степени упорядоченности в структуре полимера.

Изучение светорассеяния в пленках и волокнах позволяет получить информацию о кинетике и температурной зависимости образования сферолитов, а также об изменениях их формы и размеров при термообработке, ориентации и других видах деформирования.

Исследования ряда полимеров показали, что в органических стеклах свет рассеивается преимущественно под углами близкими к направлению распространения прямого пучка, в отличие от неорганических стекол, в которых интенсивности вперед и назад одинаковы. Это свидетельствует о том, что средняя протяженность обуславливающих рассеяние в полимере неоднородностей сравнима с длиной волны падающего света.

Рассеяние света в полимере в зависимости от способа его получения может быть вызвано разными причинами. Кроме названных ранее неоднородностей надмолекулярной структуры и флуктуаций плотности причинами светорассеяния могут быть возникновение внутренних напряжений под действием температурных градиентов, ориентация макромолекул по направлению течения расплава в процессе литья, низкомолекулярные добавки, пыль и другие инородные включения, обусловленные недостаточной чистотой исходного раствора и оборудования. Таким образом, светорассеяние полимерами является не только характеристикой полимерного материала и методом исследования структуры, но также является критерием оценки качества способа и технологического режима его получения.

Изменение показателя преломления от температуры для прозрачных полимерных материалов составляет обычно  $(1-2) \cdot 10^{-4}$  на  $1^\circ\text{C}$ , то есть на порядок выше соответствующего температурного коэффициента лучших неорганических стекол. Резкое увеличение дисперсии в сторону коротких волн связано с влиянием края сильного поглощения в УФ-области. Для полистирола этот край ближе к видимой области, чем для акриловых полимеров, поскольку последние обладают большей прозрачностью в УФ-области. Актуальной технической задачей является создание материалов с заданными значениями показателей преломления. Для этого можно использовать сополимеры, показатели преломления которых занимают промежуточное положение между значениями для гомополимера. С целью повышения показателя преломления в полимерные материалы вводят ароматические кольца, галогены (кроме фтора). Уменьшение показателя преломления до минимальной величины достигается введением фтора. Показатель преломления зависит от метода полимеризации, влияющего на структуру полимера, от содержания незаполимеризовавшегося мономера и других факторов. Диффузия остаточного мономера к поверхности образца и его испарение с поверхности могут приводить к неоднородности материала по показателю преломления. Как правило, колебания показателя преломления проявляются в четвертом десятичном знаке.

### ***Влияние температуры на характеристики полимеров.***

Возможность работы полимера при повышенной температуре определяется температурой стеклования  $T_g$ . Для полистирола и полиметилметакрилата  $T_g$  равна  $100-105^\circ\text{C}$ . Однако наличие в этих материалах даже 1% свободного мономера оказывает на них пластифицирующее действие, которое уменьшает  $T_g$  до  $90^\circ\text{C}$  и даже ниже.

Рэлеевские потери увеличиваются с повышением температуры, однако этот процесс до  $T_g$  незначителен. Увеличение потерь на рассеяние является процессом обратимым, однако, воздействие повышенной температуры в течение длительного периода времени может привести к

окислению материала и уменьшению прозрачности, особенно в УФ-области спектра.

Повышенная температура отрицательно влияет на механическую прочность полимеров и ускоряет процессы релаксации. Последний процесс - установление термодинамического равновесия (полного или частичного) - необратимый.

При создании теплостойких полимеров необходимо уделять внимание связи между  $T_g$  и эластичностью материала. Эта связь очень сложна и определяется не только молекулярным весом и его распределением, но и образованием сетки волосных трещин, механизмом повышения прочности за счет ориентации молекул. Полимеры с малым значением  $T_g$  имеют при комнатной температуре более высокую эластичность, чем полимеры с высоким значением  $T_g$ .

### **1.11 Полимеры, получаемые УФ – отверждением**

Исключительно эффективный метод формования изделий из специальных реактопластов - фотоотверждение. Метод обеспечивает сочетание положительных качеств термопластов и реактопластов – большие скорости процесса формования, возможности последовательного выполнения одинаковых операций в серийном производстве, высокие рабочие температуры и прочность изделий возможность введения в процесс необходимых добавок, заместителей и, следовательно, гибкое управление свойствами полученного материала.

К настоящему времени разработан набор мономеров, имеющих высокую реакционную способность при использовании композиции из нескольких мономеров и фотоинициатора, поэтому стало возможно получать сразу после фотоотверждения полимерный материал с заданными свойствами. Например, изменяя соотношение компонентов можно изменять показатель преломления в диапазоне от 1,45 до 1,62. Можно изменять механические свойства, вязкость композиции до отверждения, величину усадки (уменьшение объема материала при фотоотверждении) и многое другое.

Существует несколько преимуществ, являющихся причиной большого роста производства и потребления систем УФ-отверждения.

Одним из преимуществ является то, что это в основном «100-процентные системы», то есть не содержащие растворителей и не выделяющие летучих органических соединений. Другое большое преимущество – быстрое отверждение, которое обеспечивает высокую производительность. Оборудование для УФ-отверждения потребляет сравнительно немного энергии и, будучи очень компактным, занимает относительно мало места.

Но, к сожалению, полимеры радиационного отверждения имеют ряд недостатков. Материалы радиационного отверждения, особенно низкомолекулярные акриловые эфиры, обладают высокой реактивностью и летучестью, что может вызвать раздражение на коже человека. Поэтому работа с этими материалами требует особой защиты. Усадка материалов при полимеризации может стать причиной возникновения нежелательных механических напряжений в полученных элементах

Основные оптические (со)полимеры:

- термопласты - полиметилметакрилат (ПММА), полистирол, ПС, акрилатные сополимеры со стиролом или, стирола с акрилонитрилом (САН), поликарбонаты ПК;

- терморектопласты - полидиэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат ПДЭГБАК и полидиаллилтерефталат (ПДАТФ);

- полисульфоны (ПСФ);

- эпоксидные смолы;

- некоторые марки фторопластов, полифтор(мет)акрилаты.

## РАЗДЕЛ 2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

*Полимерные материалы (полимерные композиты)* - органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры) с введенными низкомолекулярными веществами - органическими или неорганическими по химической природе. Технология полимеров давно идет по пути создания композитных материалов, в которых путем направленного сочетания компонентов достигается требуемый комплекс свойств. Полимерные композиты получают в результате поиска оптимальных комбинаций полимеров и наполнителей различной природы. Встречаются и природные материалы такого рода: например, древесина является полимерным композитом, усиленным ориентированными волокнами.

Место полимерных композитов во всем разнообразии композиционных материалов можно видеть из схемы на рисунке 36.

### 2.1 Полимерные нанокомпозиты - особенности строения

Полимерные нанокомпозиты - это полимерные материалы, которые наполнены частицами, имеющими хотя бы один из размеров в нанометровом диапазоне. Основные отличия нанокомпозитов от макро- и микрокомпозитов заключаются в огромной удельной поверхности раздела наполнитель-матрица, в большой объемной доле межфазной границы и малыми средними расстояниями между частицами наполнителя. При создании полимерных нанокомпозитов основной задачей полимерной

матрицы является обеспечение совместности с наночастицами, обеспечение равномерности распределения наночастиц. Поэтому к полимерам для получения композитов предъявляются следующие требования: хорошая адгезия к поверхности наполнителя, высокая прочность и ряд других свойств, позволяющих проводить технологические процессы получения полимерных нанокомпозитов, необходимый уровень вязкости для пропитки или смешения с дисперсными наполнителями, теплостойкость в условиях переработки в изделия и др. Надо отметить и еще одну немаловажную роль полимеров/ мономеров - их стабилизирующую роль.



Рис. 36. Виды композиционных материалов

Стерическая стабилизация наночастиц полимерами рассматривается как экранирование защитным коллоидом. Стабилизация создаётся благодаря тому, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных полимеров сопоставимы с радиусом действия сил лондонского притяжения или превышают его. Взаимодействие защитного полимера с наночастицами осуществляется двумя принципиально различными способами — путем физической (процессы, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрушающимися водородными связями) или химической адсорбции. Не ковалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо (порядка  $10,4 \text{ Дж/м}^2$ ); в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности наночастиц

независимо от формы макромолекул — развернутой или глобулярной. Разумеется, при этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их интенсивное взаимодействие с поверхностными атомами наночастицы, например, в качестве доноров электронов. Эффективность полимеров как доноров электронов значительно повышается, если они содержат центры специфического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации. Для стабилизации наночастиц используют как линейные гомополимеры, так и сополимеры. При этом на стабилизирующее действие оказывает влияние не только природа их функциональных групп, но и состав и распределение звеньев цепи сополимера (статистический, альтернантный, чередующийся, блочный, привитой).

В композитах особое значение имеет наполнитель - вводимые добавки, поскольку электрические, магнитные, оптические и другие свойства материала, как правило, существенным образом зависят от соответствующих характеристик наночастиц. Большое значение имеет взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей на молекулярном уровне, которое может приводить к синергизму полезных свойств органического и неорганического компонентов материала. Для описания этих взаимодействий необходимо привлекать квантовые представления и модели.

В ряде случаев, особенно для применения в фотонике и оптоэлектронике, важно не только диспергирование наполнителя, но и формирование заданного пространственного расположения наночастиц.

Можно рассматривать два системных подхода к созданию «организованных» нанокомпозитов: прямое структурирование нанодисперсий и сборка структур из компонентов малого размера по принципу мезо-фазной самоорганизации.

Возможности первого подхода могут быть осуществлены одноосного упорядочения наноэлементов пластинчатой или палочкообразной формы в условиях седиментации, центрифугирования, формования волокна, распыления, литья под давлением, сдвиговой деформации, а также под воздействием магнитного и электрического полей.

Хотя прямое структурирование нанодисперсий допускает создание практически любого распределения наполнителя, реальные процессы переработки лимитируются временем структурирования в высоковязких полимерных средах и необходимостью разработки специального оборудования субмикронной точности. В связи с этим естественной альтернативой прямому структурированию нанодисперсий является создание условий для термодинамически обусловленной самоорганизации наночастиц в среде.

## 2.2 Методы формирования полимерных нанокомпозитов

Особое место среди нанокомпозитов занимают системы, лежащие в основе современных материалов для фотовольтаики, оптоэлектроники, систем хранения информации и т.д. Для их создания используется наполнение полимеров наночастицами благородных металлов или полупроводников размером 1-20 нм, в которых сильная пространственная локализация валентных электронов приводит к появлению свойств, отличных от свойств как твердого тела, так и изолированных молекул. Наиболее перспективны для получения квантово-размерных эффектов частицы, размер которых не превышает 10 нм. Первый шаг заключается в синтезе однородных некоагулирующих твердых частиц с диаметром меньшим, чем радиус Бора экситона объемного материала. Вторая стадия связана с получением функциональных материалов на основе наночастиц. Один из ключевых моментов для решения многих прикладных проблем состоит не только в простом наполнении матрицы, но и в нахождении путей контролируемой и точной организации массивов наночастиц. Упорядоченные массивы, образованные наночастицами металлов, полупроводниковыми островками или квантовыми точками, позволяют использовать их при разработке новых оптических устройств, наносенсоров, компьютеров, систем памяти, а также других систем обработки и хранения информации.

### *Формирование нанокомпозитов в растворах полимеров.*

Этот процесс, заключающийся в восстановлении соединений переходных металлов ( $MX_n$ ) в растворах полимеров, представляет собой сложный многоступенчатый путь образования нанокомпозитов. Как правило такие материалы устойчивы при хранении в сухом воздухе, тогда как при сушке на воздухе или при контакте с влагой продукты восстановления неблагородных металлов быстро превращаются в оксиды. Типичная схема формирования пленок восстановлением соединений палладия в 10%-х растворах полиамидоимина (в ТГФ или в *N*-метилпирролидоне) с помощью  $NaBH_4$  заключается в следующем.

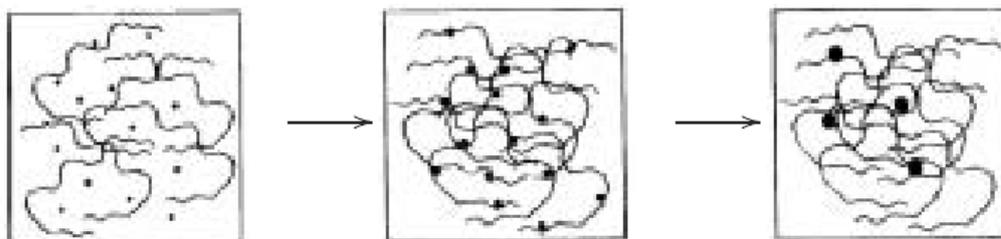


Рис. 37. Основные стадии формирования наночастиц в растворах полимеров

Первая стадия состоит в смешении компонентов и в достижении равномерного распределения  $MX$   $n$  в растворе, вероятнее всего, с образованием хелатных структур (рисунок 37, точки), вторая — в формировании пленки методом полива из металлополимерного раствора и в медленном (10–15 ч) удалении растворителя до его остаточного содержания 5–10 %. В результате образуется метастабильная мембранная пленка, которую отмывают метанолом или водой от исходной соли. Наконец, третья стадия — восстановление — очень быстрая, формирующиеся наночастицы химически связанные с полимерными цепями (см. рис.35, жирные точки). В зависимости от условий получения диаметр частиц Pd составляет 1–3 нм (36—960 атомов). Это свидетельствует о том, что за счет хемосорбции восстанавливаемых ионов защитными полимерами возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей наночастиц. Иными словами, восстанавливаемый металл расходуется преимущественно на формирование зародышей, а на их рост приходится лишь небольшая доля его. Результат этого — образование весьма мелких наночастиц, чему способствует также их высокая агрегативная устойчивость. Для описания процессов формирования наночастиц в растворах металлов развита так называемая теория матричной изоляции, адекватно описывающая зависимость их размеров от условий реакции и природы стабилизирующей матрицы.

#### *Молекулярная архитектура наночастиц в блок-сополимерах.*

В присутствии блоксополимеров удается реализовать лигандноконтролируемый синтез наночастиц. В органических растворителях многие блоксополимеры, например поли(стирол-4-винилпиридин), поли(стиролакриловая кислота) и др., существуют в виде обращенных мицелл: они разделяются (сегрегируют) на микрофазы со сферической, цилиндрической и ламелярной морфологией. В такой микрофазно разделенной структуре полярному компоненту отводится роль ядра, находящегося внутри оболочки полистирола (ПС). В толуольных мицеллах подобных сополимеров растворяются соли многих металлов, которые нерастворимы в чистом толуоле. Ионы металлов связываются с функциональными группами ядра мицелл путем образования ковалентных или ионных связей. Такое связывание может быть достаточно большим (в оптимальных вариантах до 1 г/г полярного сомомера блок-сополимера). При восстановлении генерируются почти калиброванные частицы нанометровых размеров, которые одновременно стабилизируются неполярными блоками этих амфифильных блоксополимеров (коронай). При этом наблюдается корреляция между радиусом ионного ядра обратных мицелл и размерами образующихся наноразмерных частиц. Схема получения нанокомпозитов таким путем показана на рисунке 38.

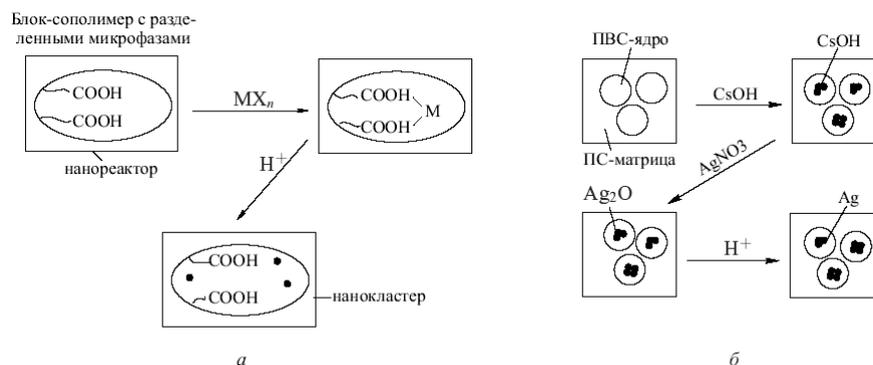


Рис.38 Принципиальная схема получения блок-сополимера и формирования в нем наноразмерных частиц (а) и схема введения наноразмерных частиц серебра в блок-сополимер стирола и винилового спирта (б)

Регулирование структуры таких нанокомпозитов достигается изменением соотношения между размерами блок-сополимера (общей молекулярной массой, составом) и мицеллярными параметрами (размерами ядро/оболочка, формой, полидисперсностью) и позволяет использовать блок-сополимеры как нанореакторы или темплаты. Для блок-сополимеров важно соотношение между молекулярными массами первого (полярного) и второго (углеводородного) компонентов ( $M1$  и  $M2$ ), чтобы обеспечить стерическую стабилизацию:  $M1 \sim nM2$  ( $n$  — число цепей второго компонента). Как правило  $M1$  находится в пределах  $10^4 - 10^5$ , а  $M2 \sim 10^3 - 10^4$ . Формируются монодисперсные микросферы ламелярной морфологии со структурой «волосатый мяч» (hairy-ball). Такая структура полимерной фазы позволяет локализовать наночастицы (диаметр 10–20 нм) только в ядре блоксополимера.

#### *Гетерогенные композиционные наноматериалы.*

В системах на основе нерастворимых полимеров процессы получения нанокомпозитов существенно усложняются из-за диффузии восстанавливаемых ионов в полимерную матрицу. Этот механизм детально прослежен на примерах формирования наночастиц в пленках стеклообразных или кристаллических полимеров, предварительно деформированных в адсорбционно-активных жидких средах. После такой обработки в матрице возникает пористая структура (объем пор до 45%, их диаметр 3–6 нм) — система проницаемых для реагентов взаимопроникающих открытых пор, разделенных участками блочного неориентированного полимера, куда вводятся соли металлов. В порах локализуются наночастицы восстановленного металла, образующиеся через последовательные стадии — проникновение ионов металла и восстановителя в полимерную матрицу, диффузия реагентов, описываемая

первым законом Фика, в глубь матрицы и, наконец, сама происходит химическая реакция. Размер генерируемых наночастиц зависит от условий взаимодействия параметров пористой структуры полимера и в меньшей степени от природы металла. Повышение содержания металла в полимере достигается преимущественно путем роста размеров частиц, а не их числа. Архитектура таких нанокомпозитов и топохимия металлического слоя вдоль поперечного сечения полимерной матрицы определяются шириной реакционной зоны, которая зависит от соотношений между коэффициентом диффузии  $D$  и константы скорости химической реакции  $k$ . При  $D \ll k$  скорость отложения металлических частиц лимитируется скоростью диффузии, при этом ширина реакционной зоны минимальна. При  $D \gg k$  ситуация прямо противоположная: реакционная зона распространяется на все поперечное сечение полимерной пленки. Следовательно, регулируя соотношение между этими параметрами (вязкостью раствора, температурой, концентрацией реагентов и др.), можно получать нанокомпозитные материалы с различными модельными схемами. Важно, что в зависимости от природы полимерной матрицы при восстановлении ионов металлов могут образовываться нанокомпозиты различного химического состава.

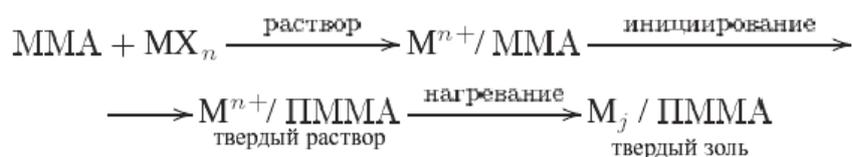
*Формирования металлополимеров в растворе-расплаве полимеров* — высокоскоростное термическое разложение прекурсоров (чаще всего карбонилы металлов). В расплаве, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера, а имеющиеся в нем пустоты становятся доступными для локализации образующихся частиц. В первую очередь они внедряются в межсферолитные неупорядоченные, более рыхлые области полимерной матрицы, в пространство между ламелями и в центры сферолитов. В таких нанокомпозитах наблюдается сильное, на уровне химических связей, взаимодействие между наночастицами и макромолекулами. Это затрудняет сегментальное движение аморфной фазы из-за уменьшения свободного объема и образования прочных структурных сеток, сшивающих макромолекулы так, что матрица становится более жесткой.

*Восстановлением ионов металлов в нанопорах полимеров.* Наногетерогенными композиционными материалами являются и продукты, полученные восстановлением ионов металлов в нанопорах полимеров как в нанореакторах, например, в ионообменных смолах. В них поры выполняют функции транспортных артерий для проникновения наноразмерных частиц или их прекурсоров в приповерхностный слой полимера.

*Нанокомпозиты, получаемые на стадии полимеризации (поликонденсации).*

Поиск и исследование саморегулирующихся систем, в которых одновременно протекают синтез полимерной матрицы и процесс

зарождения и роста наночастиц, может стать наилучшим решением задачи стабилизации наночастиц полимерами и их структурной организации. Это осуществляется генерированием в полимеризующихся матрицах кластерных дисперсий, тем самым ограничивающих рост наночастиц. Пути для этого могут быть самые разные: полимеризация винильных мономеров в ходе интенсивного механического диспергирования металлов (инициаторами служат свежесформированные поверхности металлов), введение в полимеризующуюся систему металлоорганических соединений, которые разлагаются при температуре, близкой к температуре полимеризации, совместное  $\gamma$ -облучение прекурсора и мономера при комнатной температуре, полимеризация металлсодержащих мономеров и др. Основные стадии подобных подходов — растворение соли металла и инициатора в мономере (на примере метилметакрилата (ММА)), блочная полимеризация при определенной температуре и, наконец, формирование нанокompозита, чаще всего постнагреванием выделенных продуктов:



$j$  — число атомов металла в наночастице. (4)

Толщина полимерной оболочки в таких нанокompозитах регулируется концентрационными соотношениями и условиями полимеризации. Интересный вариант получения нанокompозитов по такому пути - твердофазная полимеризация в сочетании с термическими превращениями металлсодержащих мономеров. К последним относят металлокомплексы, лигандное окружение которых включает одну или несколько групп с кратными связями, способными к полимеризации. Наиболее изучены в этом отношении соли переходных металлов и непредельных карбоновых кислот (акрилаты, малеаты и др.). Наблюдаются электронно-плотные металлсодержащие частицы с формой, близкой к сферической, присутствующие как индивидуально, так и в виде агрегатов из 3–10 частиц и достаточно равномерно распределенные по пространству менее электронноплотной матрицы. Они характеризуются сравнительно узким распределением по размерам со средним диаметром 4–9 нм и расстоянием в матрице между этими частицами 8–10 нм.

*Архитектура нанокompозитов на основе дендритных полимеров.*

Интенсивно исследуются новые типы нанокompозитов с необычной архитектурой, определяющейся необычной структурой сильно разветвленных полимеров. Особое внимание в ней отводится дендримерам — новому классу регулярных полимеров, которые

характеризуются исходящей из одного центра древовидной структурой, большим числом центров ветвления и отсутствием замкнутых циклов. Наиболее часто для этих целей используют полиамидоимин или полипропиленимин с диаминобутановым ядром. Особая роль в таких образованиях отводится концевым фрагментам, число которых экспоненциально возрастает с номером генерации. Известны металлорганические производные дендримеров и их многочисленные макромолекулярные металлокомплексы. Однако внутри некоторых дендримеров имеются довольно большие полости, что позволяет использовать их в качестве «молекулярных контейнеров». Они и явились основой для конструирования дендример-темплатных наноконкомпозитов. На примере полиамидоимина четвертой генерации образование дендримера по расходящемуся типу и медьсодержащего наноконкомпозита на его основе представлено на рисунке 39. На первой стадии  $\text{Cu}^{2+}$  образует макрокомплекс с полиамидоиминном, а при восстановлении гидразингидратом — наночастицы Cu размером 2–4 нм, диаметр дендримера 4,5–6 нм. Наблюдается систематическое уменьшение размеров формирующихся кластеров с повышением генерации дендрометра. Кластеры такого типа монодисперсны, с очень маленькими размерами.

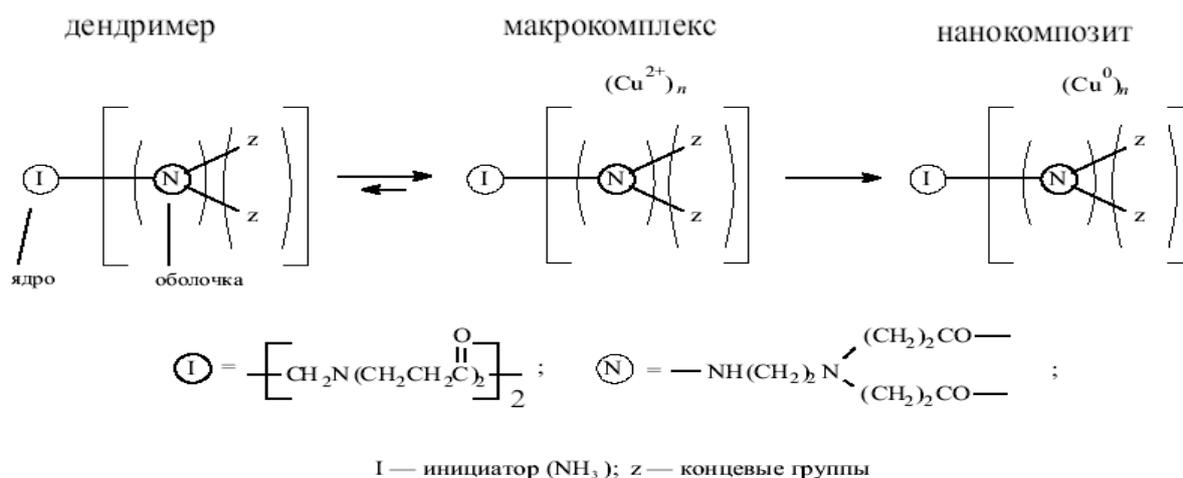


Рис.39. Стадии формирования дендримерного наноконкомпозита (на основе полиамидоимина и  $\text{Cu}^{2+}$ )

Для получения дендрон-стабилизированных наночастиц с высокой стабильностью и узким распределением по размерам представляют интерес и дендримеры, функционализированные специфическими группами, например, тиольными для наночастиц золота.

Важно, что для приготовления наноконкомпозитов могут быть использованы не только индивидуальные дендримеры, но и их диспергированные смеси с полимерными матрицами, что позволяет создавать новые типы полимер-неорганических наноматериалов, органо-неорганических гибридных материалов.

*Методы, основанные на послойном отложении (layer-by-layer technique).*

Предложен метод сборки крупных, самоорганизованных наночастиц последовательным отложением отрицательно заряженных макромолекул на положительно заряженных металлокомплексах. В качестве темплата использовали положительно заряженный полистирол (стабилизированный цетилтриметиламмонием) с диаметром  $73 \pm 14$  нм, на котором последовательной адсорбцией полистиролсульфоната и комплекса  $Fe^{2+}$  с замещенным терпиридином получали нанокомпозит, каждый слой которого содержит 7600 ионов металла.

*Самоорганизованные гибридные нанокомпозиты - пленки Ленгмюра-Блоджетт*

Еще одним типом перспективных материалов с необычной архитектурой являются металлсодержащие наночастицы в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Это двухмерные (2D) композиционные материалы, размеры элементов которых как правило не превышают 2–10 нм. Для получения регулярных ансамблей по типу организованных в мультислоях пленок Ленгмюра-Блоджетт используют электростатические взаимодействия между заряженными наночастицами, диспергированными в субфазе, и заряженными монослоями поверхности, например, между катионным полиэлектролитом и анионными наночастицами (рисунок 40).

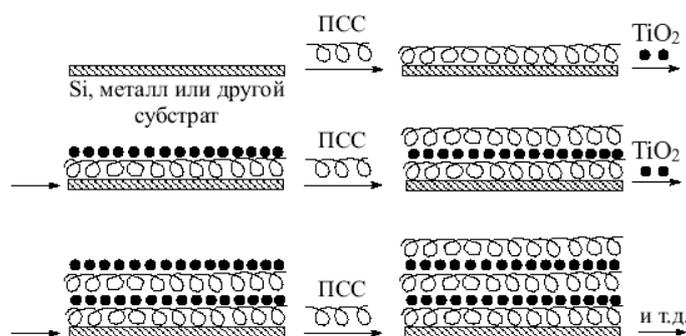


Рис. 40. Схема получения сверхтонких многослойных пленок  $TiO_2$ /полимер

### 2.3 Нанокомпозиты на основе жидкокристаллических полимеров

Использование жидкокристаллических (ЖК) сред в качестве матриц способствует самоорганизации наночастиц различной формы. На фундаментальном уровне фактически мало что известно о влиянии анизотропного окружения на физические свойства наночастиц, и не существует подходящей молекулярной теории, описывающей оптические свойства наночастиц в анизотропной среде. Теоретическое рассмотрение взаимодействия немагнитной и магнитной наночастиц с ЖК-директором

показало, что, поскольку поле директора в значительной степени зависит от граничных условий, характер химического связывания молекул ЖК-фазы с поверхностью наночастиц определяет ориентацию этих молекул. При рассмотрении двух наночастиц, помещенных в ЖК-среду, между ними обнаруживается дальнедействующее взаимодействие. Причиной этого является нарушение поля директора, индуцируемое одной частицей, которое влияет на поле директора другой частицы. Это вызывает специфическое взаимодействие между наночастицами на расстояниях, равных нескольким диаметрам наночастицы. Поведение наночастиц в ЖК-среде описывается величиной их эффективного заряда, спиновый характер которой определяет наиболее энергетически выгодную взаимную ориентацию наночастиц. Исследования с использованием лиотропных жидких кристаллов продемонстрировали возможность не только закрепления положений частиц, но и возможность влияния на ориентацию их магнитных моментов. В ряде работ изучено химическое взаимодействие молекул термотропного жидкого кристалла с наночастицами золота. Установлено, что введение наночастиц благородных металлов в электрооптическую ЖК-матрицу позволяет контролировать светорассеяние и, как следствие, вызывать сдвиг полосы плазменного резонанса на поверхности наночастицы при включении электрического поля. Существенных результатов в области управления электрооптическими свойствами жидких кристаллов, используемых для создания дисплеев, удалось добиться в последние годы в результате допирования их наночастицами. Усиление ЖК-порядка и увеличение температуры перехода нематик-изотропная жидкость было обнаружено и в жидком кристалле, допированном золотыми наностержнями, поверхность которых модифицирована органическими молекулами, подобными молекулам жидких кристаллов.

Макромолекулы могут содержать в мономерном звене функциональные карбоксильные группы. Последние образуют димеры, которые отвечают за формирование мезогено-подобных фрагментов за счет водородного связывания и, как следствие, способствуют образованию ЖК-фазы. Помимо этого, присутствие функциональных групп обуславливает их возможное взаимодействие с поверхностью наночастиц. Рисунок 41 дает модельное представление о вероятном механизме направленного внедрения наночастиц в матрицу ЖК-полимеров.

Таким образом, полимерные ЖК-матрицы определенной структуры успешно способствуют организации наночастиц в композитах. Подобные нанокompозита представляют большой интерес в качестве перспективных материалов для оптических коммуникационных систем, твердотельных источников света на основе светодиодов высокой яркости, биосенсоров и солнечных батарей. Их оптические свойства не являются простой суммой оптических свойств наночастиц и анизотропной матрицы, а представляют

собой весьма нетривиальную интерференцию этих свойств, приводящую к совершенно новым характеристикам.

Полимерные ЖК-матрицы определенной структуры успешно способствуют организации люминесцентных наночастиц в композитах. Подобные нанокompозита представляют большой интерес в качестве перспективных материалов для оптических коммуникационных систем, твердотельных источников света на основе светодиодов высокой яркости, биосенсоров и солнечных батарей. Их оптические свойства не являются простой суммой оптических свойств наночастиц и анизотропной матрицы, а представляют собой весьма нетривиальную интерференцию этих свойств, приводящую к совершенно новым характеристикам.

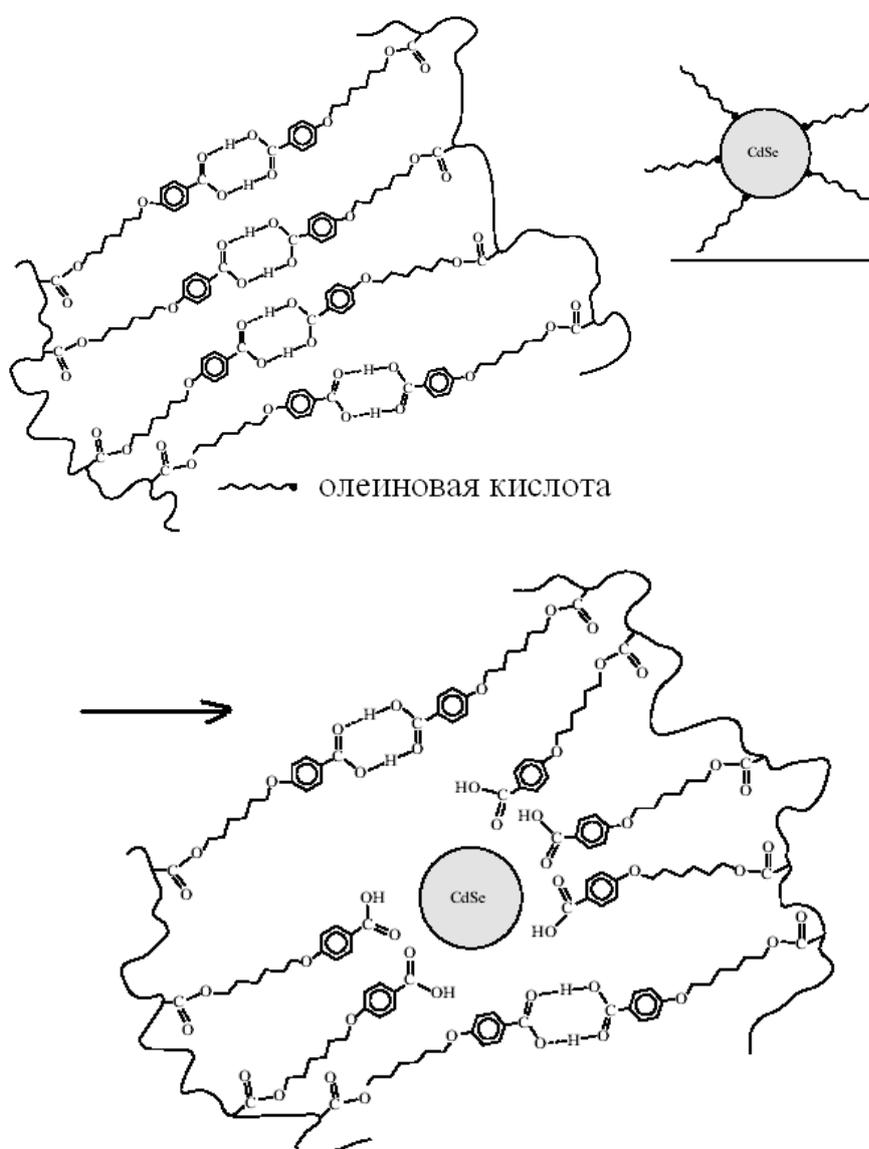


Рис. 41. Механизм внедрения наночастиц в матрицу ЖК-полимеров

## **2.4 Нелинейно - оптические органические материалы: технология и применение в элементах фотоники и оптоинформатики**

Традиционно в электрооптике применяются неорганические нелинейно-оптические кристаллы:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , KDP, ADP, DADP,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MNbB}_2\text{O}_6$  -  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_4)_3$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaBGeO}_5$ ,  $\text{MTiOXO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ,  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ),  $\text{NdAl}_3(\text{PO}_4)_3$  и другие.

Применяемые неорганические нелинейные кристаллы можно разбить на две группы: кристаллы, выращиваемые из водных растворов, и кристаллы, выращиваемые из расплавов. Представителем первой группы является кристалл KDP, второй — кристалл ниобата лития. Водорастворимые кристаллы относятся к мягким материалам, они гигроскопичны, плохо выдерживают резкие температурные перепады, отличаются относительно малой нелинейностью. С другой стороны, эти кристаллы характеризуются высоким оптическим качеством на больших апертурах и длинах, легко синтезируются, стойки к лазерному излучению. Кристаллы, выращиваемые из расплавов (высокотемпературные кристаллы), наоборот, тверды, негигроскопичны, хорошо выдерживают резкие изменения температуры, характеризуются высокой нелинейностью. В то же время их оптическое качество заметно уступает качеству водорастворимых кристаллов, что связано с физикой процесса выращивания; они более подвержены различным наведенным эффектам (типа фоторефрактивного); стойкость их поверхности к лазерному излучению значительно ниже стойкости водорастворимых кристаллов. Заметим также, что высокотемпературные кристаллы пока не удается выращивать до больших размеров с сохранением приемлемого оптического качества. Область прозрачности водорастворимых кристаллов, как правило, смещена по направлению к ближнему УФ, а для высокотемпературных кристаллов — по направлению к ближнему ИК диапазону. Конкретные кристаллы из обеих рассматриваемых групп имеют определенные достоинства и недостатки. Так, достоинством является 90-градусный некритический синхронизм, а недостатком — большое двулучепреломление в направлении синхронизма. Оптимальный выбор того или иного нелинейного кристалла можно произвести только при комплексном сопоставлении параметров кристалла с режимами лазера основного излучения и характеристиками этого излучения.

В настоящее время разработаны органические НЛО среды - органические НЛО кристаллы и полимерные НЛО материалы. Они сочетают в себе высокую электрооптическую чувствительность с низкой диэлектрической проницаемостью. Органические материалы с высокими нелинейными восприимчивостями второго порядка обладают многочисленными возможностями применения и обладают потенциально

большими нелинейными возможностями по сравнению с их неорганическими аналогами.

Для высокоскоростных НЛО приложений второго порядка, таких как электрооптика (ЭО), генерация второй гармоники (SHG), оптический параметрический генератор (ОПГ), и оптическая ректификация (ОР), включая генерацию и детектирование терагерцовых (ТГц) волн, требуется асимметричная структура хромофор чтобы при приложении внешнего электрического поля материал дал значительный электрооптический эффект. НЛО органические материалы второго порядка чаще всего основаны на  $\pi$ -сопряженных молекулах (хромофорах) с сильными донорной и акцепторной группами на концах  $\pi$ -сопряженных структур. Такие молекулы должны быть упорядочены в материале ацентрическим образом для достижения макроскопического НЛО отклика второго порядка. Это наиболее часто реализуется путем включения НЛО хромофор в полимерную матрицу, и поляризацией композита под воздействием сильного электрического поля постоянного тока при температуре близкой к температуре стеклования. Поляризованные полимерные системы особенно интересны в связи с относительно легким процессом получения тонких пленок и последующим изготовлением устройств с помощью обычной фотолитографии.

Тем не менее, это очень сложно - разработать поляризованные полимерные системы со стабильной ориентацией хромофор в течение долгого периода времени, особенно внутри волноводных структур микронных и субмикронных размеров. Их макроскопическая нелинейность ограничена максимальной концентрацией хромофор и ориентационным упорядочением (эффективностью поляризации).

Еще одна возможность получить эффективный макроскопический НЛО активный органический материал второго порядка – это упорядочить НЛО молекулы в ацентрическую структуру путем кристаллизации.

Высокие электрооптические параметры молекулярных кристаллов обусловлены следующими факторами:

(1) они состоят из сильно поляризуемых молекул, т.е. молекул с сопряженными связями, в которых делокализованные  $\pi$ -электроны могут легко перемещаться между донорной и акцепторной группами на противоположных концах молекулы, создавая внутримолекулярный комплекс с переносом заряда;

(2) молекулярная упаковка в кристаллической решетке формирует нецентросимметричную структуру, которая обеспечивает ненулевой коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка;

(3) нецентросимметричная структура решетки, состоящей из молекул с высоким дипольным моментом, может быть сформирована только с использованием некоторых межмолекулярных взаимодействий,

которые препятствуют повороту молекул навстречу силам, обусловленным диполь-дипольным взаимодействием.

Монокристаллы имеют несколько преимуществ по сравнению с поляризованными полимерами: они имеют высокую плотность упаковки хромофор, и они ориентационно стабильны. Кроме того, органические кристаллы имеют большую фотохимическую стабильность, чем полимеры. С другой стороны, высоко полярные молекулы стремятся собираться в centrosymmetric кристаллические структуры, и, следовательно, только определенные специально спланированные хромофоры могут быть использованы для роста НЛО кристаллов. Кроме того, производство органических кристаллов, особенно в тонких пленках, необходимых для интегрированных фотонных структур, как правило, гораздо более сложное, чем полимеров.

По сравнению с неорганическими органические нелинейно-оптические материалы имеют более высокие нелинейные характеристики, быстрое время отклика для электрооптических применений, низкую диэлектрическую проницаемость. Полимерные НЛО материалы дешевы и обеспечивают легкий процесс производства пленок. Однако их нелинейно-оптические свойства ограничены максимальной концентрацией хромофор, их пространственным распределением и ориентацией в пленке. С другой стороны, органические кристаллы имеют более хорошие нелинейно-оптические свойства, но они сложны для производства, особенно в тонких пленках.

Так как блоки молекулярных конструкций в органических кристаллах связаны друг с другом относительно слабыми вандерваальсовыми силами или водородными связями, то их свойства должны быть совершенно отличны от свойств большинства неорганических кристаллов. Поэтому методы, применяемые обычно для выращивания неорганических и металлических кристаллов, часто должны быть сильно изменены для того, чтобы они стали пригодны для выращивания органических кристаллов.

Кристаллизация органических НЛО молекул основана на росте из раствора, росте из расплава или росте из пара, в зависимости от требуемых параметров: трехмерные объемные кристаллы, двумерные тонкие пластины, или одномерные кристаллы типа волокна. Из всех методов выращивания органических кристаллов наиболее широко применяются, несомненно, методы выращивания из раствора, так как они годятся для молекулярных и ионных кристаллов, органических комплексов, металлоорганических соединений и полимеров. Методы выращивания из раствора обладают многими преимуществами: они удобны и просты, не требуют для экспериментов по выращиванию сложной аппаратуры.

Существует целый ряд методов включения нелинейно-оптических компонент в полимерную матрицу, одни из которых изучены достаточно

хорошо, другие же являются областью новейших и крайне перспективных разработок. Современные нелинейно-оптические полимерные композиции получают следующих видов:

- получение полимерных систем типа «гость-хозяин» (guest-host), допированные полимеры, в которых молекулы хромофор в полимере образуют или молекулярный раствор, или существуют в виде органических нанокристаллов;

- получение функционализированных полимеров (side-chain). Молекулы хромофора вводятся в основную или боковые группы, т.е. они химически присоединяются к макромолекуле. Обычно для этой технологии используют линейные полимеры;

- использование дендритообразных полимеров, в которых имеются достаточно большие полости, которые используются в качестве «молекулярных контейнеров» или функционализация по концевым группам, число которых экспоненциально возрастает с номером генерации.

*Молекулярное происхождение оптической нелинейности в полимерах.*

Обычно нелинейно-оптические полимеры представляют собой стеклообразные полимерные пленки содержащие ассиметричные хромофоры. Хромофоры образуют сеть диполей, которые и являются источниками нелинейности. Нецентросимметричные молекулы в объеме вещества могут располагаться случайным образом, либо с точно определенной симметрией, внося симметрию в материал. Средняя ориентация молекул, имеющих большой дипольный момент стремится к взаимной компенсации диполей, в результате общая нелинейная восприимчивость материала стремиться к нулю. Поэтому необходимо обеспечить принудительную ориентацию хромофор в полимере.

*Поляризация среды.* Для смещения центральной симметрии (придания поляризации) полимерных пленок широко используется технология электрической поляризации. В этом случае полимерная пленка получается путем нанесения на центрифуге жидкого раствора полимера на твердую подложку. Поляризация задается внешним электрическим полем, при этом полимер нагревают до температуры близкой к температуре стеклования. Электрическое поле обычно составляет порядка сотен вольт на микрон толщины пленки. Поле прикладывается в течении часа, после чего пленку охлаждают, не отключая поле. При нагреве полимера до температуры стеклования полимер приобретает свойства вязкой жидкости. Электрическое поле, приложенное к полимеру, вызывает поворот расположенных в нем диполей – хромофор навстречу электрическому полю, т.е. поляризацию. При последующем охлаждении поляризованное состояние фиксируется, поскольку после охлаждения полимера ниже температуры стеклования хромофоры зафиксированы и не могут

развернутся навстречу друг другу как это имело место до поляризации. Обычно коэффициент оптической нелинейности линейно увеличивается с увеличением поляризующего поля до момента насыщения. Степень поляризации пропорциональна соотношению

$$\mu E/kT, \quad (5)$$

где  $\mu$  – основное состояние дипольного момента хромофора,  $E$  – приложенное электрическое поле,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура поляризации.

Существует несколько проблем управления поляризацией. Полимер должен быть нагрет до высокой температуры, при которой термическое разупорядочение молекул хромофора противодействует вращающему моменту электрического поля, что может быть причиной повреждения поверхности пленки и приводить к дефектам. Также после отключения поля термические вибрации могут нарушать установившееся выравнивание молекул. Современные технологии могут замедлять этот процесс и удерживать необходимую поляризацию в течение нескольких лет, но пока невозможно полностью остановить процесс деполяризации.

Исходя из рассмотрения истоков нелинейно-оптической восприимчивости органических молекул, структура молекулы должна представлять собой диполь с противоположными зарядами на концах и возможностью перетекания электронной плотности вдоль молекулы. Фактически это реализуется как органическая молекула с донорным и акцепторным фрагментами, соединенными цепью полисопряженных связей.

Пример нескольких вариантов молекул такой структуры приведен на рисунке 42.

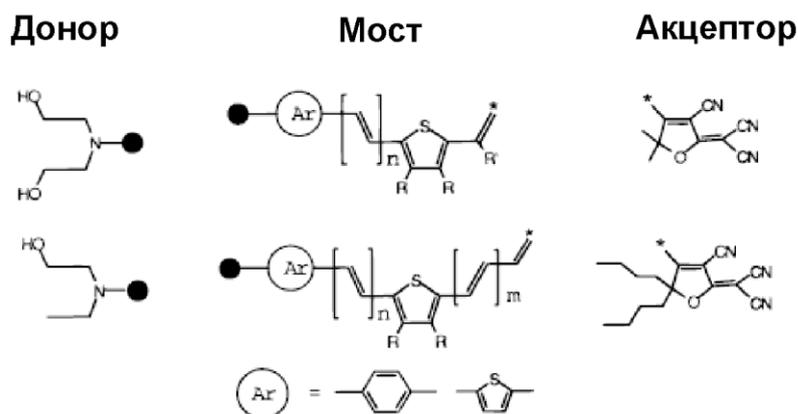


Рис.42. Структура молекул электрооптических хромофор

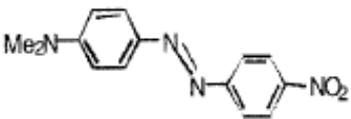
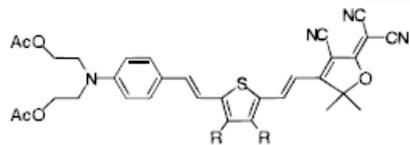
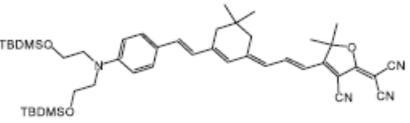
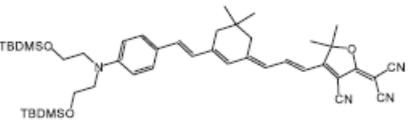
На рисунке 42 изображены три компонента одной молекулы. При соединении элементов по способу – черная точка к черной точке, звездочка к звездочке, получим молекулу с нелинейно-оптическими

свойствами – хромофору. Таким образом донорный и акцепторный компоненты молекулы обеспечивают заряды противоположного знака, а мост – возможность перетекания электронной плотности между ними при воздействии внешнего электрического поля. В качестве внешнего поля может быть, как собственно электрическое поле между двух электродов, так и вектор  $E$  световой волны. Следовательно, электрооптические и нелинейно-оптические свойства это две стороны одного и того же процесса и реализуются на одном и том же веществе. Чем больше заряды на донорном и акцепторном фрагментах и чем больше длина перетекания заряда (длина моста), тем больше и электрооптическая восприимчивость хромофора. В таблице 2 приведены примеры нескольких хромофоров и их электрооптическая восприимчивость (при введении в полимер).

Приведенные в таблице 2 хромофоры – это большие органические молекулы. Их использование возможно только в качестве компонента полимерной композиции. Для этого хромофоры вводят в полимер либо в виде раствора, либо формируется привитый полимер, в котором хромофоры связаны с полимерной цепью химическими связями. Естественно, чем выше концентрация хромофоров в полимере, тем выше и электрооптическая восприимчивость материала. Максимальная концентрация хромофоров определяется двумя эффектами:

- (1) растворимостью хромофоров в полимере. Обычно растворимость высока и достигает 50 вес. % и более.
- (2) формированием димеров при большой концентрации хромофоров.

ТАБЛИЦА 2. Хромофоры и их электрооптическая восприимчивость

Хромофора	ЕО восприимчивость $\text{pm/V}$	Концентрация в полимере, вес. %	Год создания, тип
	13	30	1992 DR1
	55	20	1999 FTC
	100	20	2001 CLD
	100	20	2001 CLD

Рассмотрим второй процесс подробнее. Высокое значение нелинейно-оптической восприимчивости хромофор обычно сопровождается большим дипольным моментом в связи с наличием зарядов на доноре и акцепторе. В результате при агрегации молекулы образуют пары, в которых они направлены навстречу друг другу с результирующим нулевым дипольным моментом (дипольный момент молекул взаимно компенсируется) и, следовательно, нулевой нелинейно-оптической восприимчивостью. Следовательно, хотя при повышении концентрации хромофор нелинейно-оптическая восприимчивость повышается, имеется предельная величина концентрации выше которой наблюдается спад нелинейно-оптической восприимчивости. Пример такого процесса приведен на рисунке 43.

Для различных структур хромофор предельная их концентрация составляет 15 – 40% и при увеличении длины «моста» уменьшается. Это является причиной ограничения длины моста на уровне хромофоры CLD (таблица 2).

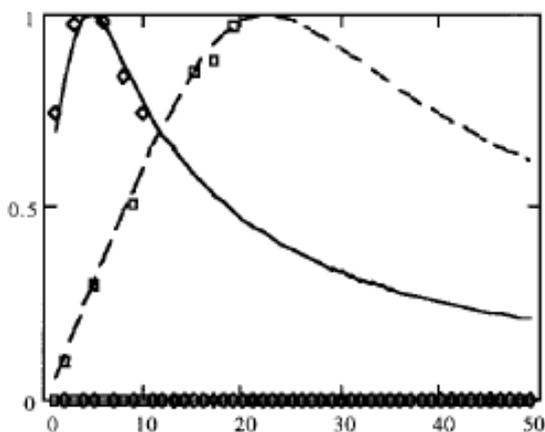


Рис.43. Зависимость электрооптической восприимчивости от концентрации хромофор. Сплошная кривая – расчет, пунктир – эксперимент. Концентрация  $\times 10^{20}/\text{см}^3$

Полимерный материал с введенными хромофорами не имеет нелинейно-оптических свойств пока хромофоры не ориентированы. Ориентация хромофор обеспечивается приложением к материалу электрического поля, его нагревом до температуры стеклования полимера  $T_g$  и последующего охлаждения. В качестве примера на рисунке 44 приведена поляризация хромофор в полимере полиуретан, выполненная с использованием коронного разряда для создания электрического поля в пленке. На рисунке 45 – профиль изменения температуры в процессе поляризации.

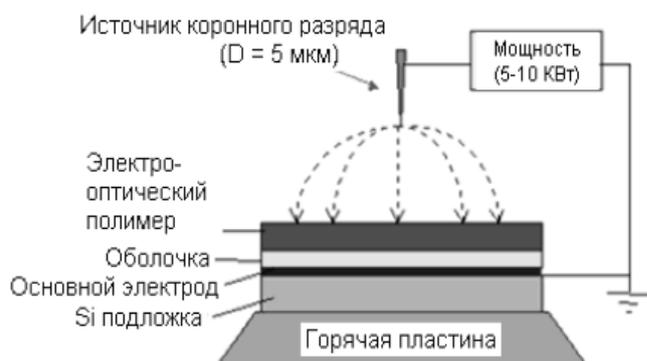


Рис.44. Поляризация полимерной пленки коронным разрядом

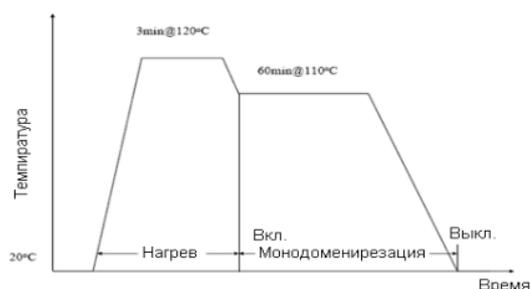


Рис.45. Изменение температуры в процессе поляризации

Здесь полимерная пленка с хромофорами исходно не поляризована, т.е. хромофоры расположены хаотически. Для поляризации пленки она располагается под разрядником коронного разряда. Вначале осуществляется предварительный нагрев пленки несколько выше температуры стеклования в течении 3 минут. При этом полимер переходит в вязко-текучее состояние и молекулы приобретают подвижность. После этого включается коронный разряд, который обеспечивает осаждение на поверхность полимера зарядов определенного знака. В полимерной пленке возникает сильное электрическое поле порядка 50 В/мкм, которое обеспечивает однонаправленный поворот хромофор в нагретом полимере. Поляризация материала выполняется в течении 60 минут и полимер охлаждается до комнатной температуры. В охлажденном полимере ориентированное состояние хромофор фиксируется и материал становится анизотропным.

## 2.5 Наноконпозиты с эффектом плазмонного резонанса

Введение металлических наночастиц, в которых возможно возбуждение локализованных плазмонов, в диэлектрические среды, например, полимерные наноконпозиты оказывает существенное влияние на электронные процессы в них, изменяя тем самым скорость и направление происходящих процессов и влияя на структурные преобразования в данном наноконпозите. Целенаправленное формирование структурных микроэлементов, например, фотонных кристаллов, весьма эффективно в полимерных наноконпозитах, поскольку помимо локальных изменений структуры, связанных с перемещением органических мономеров, возможно перераспределение, или диффузия гомогенно размещенных в среде наночастиц различной природы.

По своей сути, это металлодиэлектрические среды, в которых возбуждаются локализованные плазмоны при воздействии электромагнитного поля. На этих материалах создается фотонно-

кристаллические структуры. В таких структурах возможна комбинация свойств фотонного кристалла и влияния на среду плазмонных полей, что дает дополнительные возможности управления параметрами фотонно-кристаллических структур. Таким образом реализуется взаимодействие свет-свет и появляются новые эффекты, которые можно использовать в устройствах, создаваемых на основе элементов с фотонно-кристаллической структурой и плазмонным эффектом. Например, если в эти нанокompозиты внедрить люминесцентные частицы, такие как оксиды Er и Yt, то такая полимерная структура при создании 2D и 3D структуры станет светоизлучающим элементом, параметры которого зависят от воздействия внешней среды, то есть сенсором для распознавания биологических объектов и химических веществ.

### РАЗДЕЛ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Начиная с 2003 - 2004 годов началась новая эра применения полимеров в оптике и фотонике. Современные полимерные микрочипы строятся на совершенно иных принципах, чем это было ранее. Фактически это гибридные устройства, в которых использованы отдельные микролазеры, микромеханические элементы, микрооптика с элементами крепления и полимерные планарные волноводы, переключатели и модуляторы. В приведенной ниже таблице указаны материалы, применяемыми в интегрально-оптических схемах фотоники.

ТАБЛИЦА 3. Материалы, применяемые в интегрально-оптических схемах фотоники

Материал	Удельные потери дБ/см	Показатель преломления	Разница показателей преломления материалов волновода	Максимальная частота модуляции	Пассивные /активные элементы
Кварц SiO <sub>2</sub>	0,1	1,5	0 - 1,5%	1 кГц	Да/Да
Кремний	0,1	3,5	70 %	1 кГц	Да/Нет
Полимеры		1,3-1,7	0 - 35%	1600 ГГц	Да/Да
Ниобат лития	0,5	2,2	0 - 0,5%	40 ГГц	Да/Да
Фосфид индия	3	3,1	0 - 3%	40 ГГц	Да/Да
Арсенид галлия	0,5	3,4	0 - 14%	20 ГГц	Да/Да

Как видно, полимеры превосходят все другие материалы фотоники как по предельным частотам модуляции, полученным в настоящее время, так и по возможностям массового производства при весьма невысокой себестоимости элементов. Это определяет широкое развитие полимерной фотоники в настоящее время. Все области фотоники основаны на созданных в последнее десятилетие новых полимерных материалах и технологиях, не имеющих аналогов в науке и технике 80-х годов.

### **3.1 Технологические свойства полимерных материалов**

- Практически неограниченное разнообразие полимерных материалов;
- Легко или относительно легко производить в большом масштабе;
- Объединяют многочисленные физические, оптические и микромеханические свойства, что важно для их технологического применения;
- С использованием относительно простых процедур могут быть нанесены на большие площади;
- Под действием внешних факторов - облучение светом, плазмой или термической обработки, могут быть синтезированы (поликонденсация и полимеризация) или превращены в материал с другими свойствами, или могут перейти в другую фазу;
- Легкая модификация поверхности и структурирование;
- Совместимы со значительным количеством неорганических материалов и могут быть адаптированы для неорганических технологий, включая микроэлектронные производства;
- Многие полимеры являются биологически совместимыми.

#### *Недостатки органических материалов при использовании:*

- Проводящие полимеры имеют низкую подвижность тока. Их трудно совместить с проводящими частицами;
- Низкая термическая стабильность;
- Низкая механическая стабильность;
- Во время хранения и под действием внешних факторов (влаги, кислорода, растворители) свойства могут ухудшаться;
- Чувствительность к излучению, в том числе коротковолнового спектра.

### **3.2 Области применения органических материалов**

Для понимания областей применения материалов и создания технологий фотоники важно знание как свойств полимерных композитов, так и методов работы и применения этих материалов. Ниже рассмотрены

возможности использования полимерных композитов для создания устройств и элементов фотоники.

Благодаря своим исключительным электрическим, физическим и химическим свойствам, многие органические материалы в настоящее время являются ключевыми материалами в самых сложных устройствах, таких как OLED, жидкокристаллические дисплеи (LCD), и другие оптоэлектронные устройства. Во многочисленных производственных областях необходимость тонких и ультратонких слоев и разработка методов их контролируемого формирования постоянно растет. Физические способы получения тонких органических слоев являются особенно привлекательными в различных технологических приложениях.

Сложность структур и микро-размеры сегодняшних оптических схем требует новых простых в использовании и не дорогих оптических материалов. На смену традиционному оптическому материалу (стеклу) приходят полимеры. Помимо того, что они делают возможным получение структур микро и даже нано размеров, существует также возможность подбирать их физические и оптические свойства – показатель преломления, жесткость и другие, в зависимости от конкретной задачи.

Оптические полимеры прозрачны и имеют поглощение до 0,1 дБ/см на основных используемых длинах волн (840, 1310 и 1550нм). В отличие от стекла, полимеры позволяют получать элементы свободные от внутренних напряжений и с малыми напряжениями на границе полимер-подложка (вообще говоря, подложкой могут служить различные материалы – кремний, кварц, пластик и др.), кроме того, полимерные элементы имеют существенно меньшую зависимость от поляризации. К тому же потери на рассеяние могут быть снижены - использованием прямой компоновки схемы из фоточувствительных полимеров, что снижает шероховатость поверхности (в отличие, например, от ионного травления). Межслоевая диффузия, возникающая при прямой полимерной литографии, так же снижает влияние шероховатости поверхности при использовании ступенчатого коэффициента преломления в элементе.

Часть полимеров, такие как, большинство полиимидов и поликорбанатов, не фоточувствительны и требуют определенных технологий, как использование шаблона из фоторезиста и ионное травление. С этим связаны определенные дефекты получаемых элементов – шероховатость, внутренние напряжения материала, что приводит к рассеянию света и поляризационная зависимость материала. Фоточувствительные полимеры имеют ряд преимуществ. Возможность использования их в качестве фоторезиста позволяет сократить время производства элементов в 10, а то и 100 раз по сравнению с другими методами получения планарных схем. Кроме того, такие полимеры не требуют дорогостоящего оборудования и вспомогательных материалов.

Полимеры имеют большие отрицательные термо-оптические коэффициенты ( $dn/dT = -1 \div -4 \cdot 10^{-4}$ ), что в 10 – 40 раз больше (по абсолютному значению) чем у стекла. Это позволяет создавать термо-оптические элементы с малым потреблением энергии (как переключатели, туннельные фильтры и управляемые оптические развязки). Хорошие термо-оптические свойства полимеров уже сегодня сделали их привлекательными для коммерческих применений в области термо-оптики.

Некоторые полимеры обладают хорошими электрооптическими свойствами ( $200 \text{ pm/V}$  – наибольшее значение электрооптической восприимчивости, полученное в полимерных материалах). В таких материалах, при наведении внешнего электрического поля происходит ориентация молекул, однако нестабильность наведенной поляризации ко времени и окружающим условиям ограничивает применение полимерных электрооптических модуляторов.

Другое интересное применение полимеров дает возможность изменения коэффициентов преломления (в ситуации жила-оболочка) в диапазоне 35%. Это позволяет создавать компактные волноводные структуры с большим различием между коэффициентами преломления. Полимеры так же позволяют быстро и просто создавать 3-х мерные схемы с вертикальными соединениями для пространственного контроля 2-х мерных волноводных структур.

Таким образом, уникальные механические и оптические свойства полимеров позволяют использовать нетрадиционные технологии, как штамповка, формовка и чеканка. Они позволяют получать недорогие волноводные схемы и могут служить основой для лазеров, усилителей, детекторов, модуляторов, контролеров поляризации. Из полимеров создают соединители, развязки, фильтры и переключатели.

Применение полимеров в оптике вызвало развитие специальных полимерных технологий, которые исследуются, и развиваются и по сей день.

Полимерные технологии лежат в основе создания элементов интегральной оптики, устройств в которых в оптических средах создаются зоны и участки, выполняющие различные функции, что позволяет существенно миниатюризировать изготавливаемые приборы. Интегральные схемы, широко используемые в электронной технике, также базируются на полимерной технологии с использованием, для нанесения на подложки, схем заданной конфигурации из фоторезистов. Элементы микросхем соединяются между собой напыляемыми металлическими проводниками. Микрорезисторы, конденсаторы могут быть сформированы, например, путем напыления слоев соответствующих материалов заданной конфигурации. Возможно получение функциональных элементов в нескольких уровнях по глубине. На сегодняшний день существует

довольно много различных интегральных полимерных элементов оптики. Диапазон их применения довольно широк.

*Полимерные материалы широко используются в сцинтилляционной технике для создания оптической системы детекторов ионизирующего излучения, основное назначение которой заключается в передаче света сцинтилляции на фотоприемник с минимальными потерями. Это достигается - оснащением всей поверхности сцинтиллятора за исключением торца, обращенного к фотоприемнику высокоэффективным светоотражающим материалом; заданным состоянием поверхности сцинтиллятора и его оптическим со членением с выходным окном и фотоприемником. В соответствии с разнообразием задач, которые решаются с помощью сцинтилляционных детекторов, требуется изготавливать сцинтилляторы различной формы и размеров, а также применять различные способы защиты или упаковки их с учетом специфических условий эксплуатации. В последние годы неуклонно расширяются области применения сцинтилляторов с фотодиодной регистрацией сигнала. Связано это с тем, что фотодиоды (ФД) обеспечивают миниатюризацию регистрирующих систем, не требуют громоздких высоковольтных стабилизированных источников питания и позволяют использовать детекторы в магнитных полях. Полимерные материалы используются в качестве защитных, светоотражающих, спектрсмещающих и клеевых слоев в системе сцинтиллятор – ФД. Указанные системы находят широкое применение в дозиметрах, спектрометрах, а также технологическом оборудовании для медицинской диагностики, охраны окружающей среды, и т.д. В сцинтилляционной технике для создания светоотражающих элементов широко используются различные полимерные материалы: политетрафторэтилен (PTFE, Teflon); Tetratex (политетрафторэтиленовая пленка с порошкообразным отражателем); алюминизированный майлар (металлизированная полиэтилентерефталатная пленка), синтетическая бумага Tyvek, состоящую из множества непрерывных волокон полиэтилена; многослойную фольгу 3М, представляющего комбинацию отражающих слоев с различными показателями преломления - металлизированного и полимерных слоев полиэтилентерефталата, полистирола, полиметилметакрилата и др., а также покрытия на основе эпоксидных, акриловых, кремнийорганических смол, наполненные порошкообразными отражателями. Коэффициент отражения материалов зависит от их толщины и длины волны падающего света.*

Эксплуатационные параметры детекторов в значительной степени зависят от свойств поверхностных слоев сцинтилляционных элементов. Создание их поверхности с заданными свойствами достигается в некоторых случаях нанесением оптических покрытий (ОП). Основное назначение ОП сводится к изменению химических или оптических свойств

поверхности сцинтилляторов. Использование в широком масштабе щелочно-галогидных кристаллов, обладающих рядом достоинств, но имеющих низкую химическую устойчивость и высокую растворимость в воде, невозможно без применения защитных покрытий (ЗП). В качестве пленкообразующих для создания ЗП с гидрофобными свойствами обычно используют термопластичные полимеры типа фторлонов и разнообразные кремнийорганические соединения. Такие ЗП увеличивают химическую устойчивость указанных кристаллов в 45–50 раз в условиях критической влажности (относительная влажность 85 %), повышают их надежность и долговечность, не снижая светопропускания.

В сцинтилляционной технике для создания ЗП наиболее широко используют кремнийорганические полимеры. Среди всех известных полимеров кремнийорганические материалы имеют наибольшую атмосферостойкость. Полярность и большая энергия связи  $Si-O$  препятствует гомолитическому расщеплению силоксана под действием ультрафиолета, атомарного кислорода или  $\gamma$ -излучения с образованием свободных радикалов  $SiO\cdot$  и  $Si\cdot$  в условиях, когда связи  $C-C$  гомолитически расщепляются легко.

*Полимерные материалы широко используются для создания элементов оптоэлектронных систем обработки информации.* Так известно, что оптические запоминающие устройства - это запоминающие устройства, в которых по крайней мере, один из видов обращения информации (запись, считывание или стирание), осуществляется с использованием оптического излучения. В состав оптических запоминающих устройств входят: источник и приемник излучения, оптическая запоминающая среда (носитель данных), модулятор света, дефлектор, объективы, зеркала и др. устройства управления световым лучом. Простейшим является оптическое запоминающее устройство с побитным представлением информации и последовательным способом доступа к ней. В качестве носителя данных используют оптические диски или ленты. Оптический диск, носитель данных, предназначенный для записи и воспроизведения (или только для воспроизведения) информации с помощью сфокусированного лазерного излучения. По сравнению с традиционными способами записи и воспроизведения и записи информации (механической, магнитной) для оптической записи с использованием оптического диска характерны следующие принципиальные преимущества: высокая поверхностная плотность записи (до  $10^8$  бит·см<sup>-2</sup>), обусловленная возможностью сфокусировать лазерное излучение в пятно диаметром  $\sim 1$  мкм; отсутствие механического контакта между носителем и считывающим устройством в процессе записи – воспроизведения, что обеспечивает высокую сохраняемость и долговечность носителя; малое время доступа к информации ( $\sim 0,1$  с); возможность многоканальной параллельной обработки информации со

скоростями до нескольких сотен Мбит·с<sup>-1</sup>. Оптический диск состоит из жёсткой (обычно оптически прозрачной) основы, на которую нанесён тонкий рабочий (светочувствительный или отражающий) слой, а также дополнительные (адгезионные, защитные, интерференционные и др.) слои. Сигналы записываются на концентрические и спиральные дорожки; в рабочем режиме луч лазера, сфокусированный на дорожку, перемещается вдоль радиуса вращающегося оптического диска. Все существующие разновидности оптического диска можно разделить на три основные группы: оптический диск с постоянной сигналограммой, предназначенные только для воспроизведения; оптический диск для однократной записи осуществляемой самим пользователем, и многократного воспроизведения полученной сигналограммы; реверсивные оптические диски, допускающие многократные записи и стирания сигналов. Оптический диск с постоянной сигналограммой изготавливают методом штамповки или литья под давлением. Информацию сначала записывают с помощью сфокусированного лазерного излучения на светочувствительном слое диска-оригинала, с которого затем изготавливают металлическую матрицу, предназначенную для создания дисков-копий (собственно оптический диск). В исходном состоянии диск-оригинал представляет собой стеклянную подложку, покрытую слоем фоторезиста. При записи диск-оригинал экспонируют сфокусированным лазерным излучением, модулированным по интенсивности в соответствии с записываемой информацией. После проявления на фоторезисте остаётся микрорельеф, глубина которого в каждой точке определяется интенсивностью лазерного излучения и, следовательно, величиной записанного сигнала. Обычно глубина микрорельефа не превышает 0,1-0,15 мкм. Полученную микрорельефную поверхность покрывают тонким слоем металла, после чего с диска-оригинала изготавливают металлическую матрицу. С помощью этой матрицы на прозрачной пластиковой основе диска-копии выдавливают микроскопические углубления (питы), затем всю поверхность диска покрывают тонким слоем металла (обычно алюминия) и слоем пластика (служащим для механической защиты металлического слоя). При воспроизведении оптически диск освещают сфокусированным в плоскости металлического слоя излучением маломощного лазера. Отражённый от оптического диска свет направляют на фотоприёмник. Наличие углублений в металлическом слое вызывает модуляцию отражённого излучения (и, следовательно, сигнала в фотоприёмнике) в соответствии с пространственной структурой питов.

*Полимерные солнечные* батареи обычно представляют собой послойно наложенные друг на друга тонкие пленки из полимерных материалов, выполняющие различные функции. В зависимости от субстрата, толщина одной батареи может быть от 500 нанометров. Так, на прозрачную полимерную основу (субстрат), покрытую проводящим слоем

оксида индия-олова, служащую электродом, наносят фотоактивный слой, состоящий из электрон-акцептора и электрон-донора. Солнечные элементы, созданные на базе органических красителей, позволяют достигнуть КПД - 9%. Принцип их работы заключается в поглощении фотонов недорогой тонкопленочной структурой, содержащей молекулы красителя, закрепленные в слое оксида титана, нанесенном на стеклянную или пластмассовую подложку. Поглощение фотона приводит к возбуждению молекулы красителя, из которой высвобождаются электроны. Затем они попадают в слой оксида титана, по которому передаются к отрицательному выводу элемента.

Было рассмотрено два варианта увеличения полезной площади элемента. В одном фоточувствительный слой наносили на поверхность наночастиц, в другом – на поверхность нанотрубок. Использование наночастиц увеличивает площадь, но затрудняет движение электронов. Нанотрубки лишены этого недостатка, но не так заметно увеличивают полезную площадь. Объединив эти две методики - смешав наночастицы и нанотрубки – можно достичь высокой эффективности фотопреобразования.

Использование органических материалов в солнечной энергетике позволит существенно снизить стоимость солнечных батарей. Основным материалом солнечных батарей – кремний – достаточно дорогой материал. Использование органики позволит снизить их стоимость примерно в 4 раза. Стремительно растет КПД органических солнечных батарей. В 2007 году он достиг значения 6,5%.

### **3.3 Фотонные кристаллы**

Фотонные кристаллы - это пространственно упорядоченные системы со строго периодическим изменением диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом (400-700 нм) и ближнем инфракрасном диапазонах (1-1,5 мкм)). Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение фотонной запрещенной зоны. Фотонная запрещенная зона – это спектральная область, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех направлениях. Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла. На основе фотонных кристаллов появятся лазеры для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, а также будут созданы оптические волокна с низким коэффициентом затухания. Пример фотонных кристаллов - это опалы,

образованные монодисперсными коллоидными микросферами  $SiO_2 \cdot xH_2O$  диаметром 150-900 нм, упакованными в кубическую гранцентрированную решетку. Фотонные кристаллы получают методами самосборки и самоорганизации коллоидных частиц. В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов сборки фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц. Это естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центростремительных сил и ряд других методов. Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов. Фотонные кристаллы образуются из наночастиц с размерами сравнимыми с длиной волны фотонов, например, для видимого диапазона света это сотни нанометров. Благодаря этому, для таких наноструктур наблюдаются дифракционные процессы и выполняются условия Брэгга подобные рассеянию рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Это в свою очередь приводит к возникновению когерентных эффектов при рассеянии и поглощении света весьма чувствительных к энергии фотонов и направлению их распространения. Так фотонные кристаллы имеют периодически меняющийся коэффициент отражения, что позволяет изменять оптические свойства материалов. Одномерные наноструктуры используются как интерференционные фильтры, однако большой интерес представляют трехмерные нанокристаллы. Для таких наносистем было получено существование щелей фотонных состояний в энергетическом и дисперсионных спектрах подобно запрещенным зонам в энергетических и дисперсионных спектрах электронов в атомных кристаллах. Это предсказывает существование фотонной щели с частотами, при которых фотон не может распространяться внутри кристалла и происходит его упругое отражение от нанокристаллического слоя. Такие возможности позволяют создавать наноматериалы с изменяющимися оптическими свойствами. Было рассчитано, что если фотонный кристалл обладает достаточно высоким коэффициентом отражения  $> 2,85$ , то такая структура будет иметь фотонную щель, что экспериментально было обнаружено для фотонного кристалла, сделанного из кремния. В этой области большой интерес вызывает создание фотонных кристаллов, которые способны к интенсивному испусканию света, включающих GaS, InS, GaP, или созданию упорядоченных полостей на основе алмазной структуры, которая по расчету может иметь еще большую фотонную щель и меньше зависеть от дефектов и разупорядоченности структуры. В настоящее время большое внимание уделяется получению фотонных кристаллов на основе гибридных композитов типа полимер -

неорганические вещества. В связи с успехами в создании эффективных светоизлучающих приборов на основе полимерных и органических соединений фотонные кристаллы на основе данных материалов привлекают к себе значительное внимание. Недостатком таких фотонных кристаллов является меньшая величина типичного показателя преломления по сравнению с полупроводниковыми аналогами. В то же время фотонные кристаллы на основе полимерных и органических соединений обладают такими преимуществами, как дешевизна и простота в изготовлении. Для промышленного изготовления полупроводниковых и полимерных фотонных кристаллов постоянно ведется поиск высокопроизводительных, относительно недорогих, мягких по воздействию на материал технологических методов. В 1995 г. был предложен метод наноимпринтной литографии. Наноимпринт может быть использован для непосредственного получения полимерных или органических фотонных структур на различных типах подложек.

### **3.4 Использование композитов на основе дендримеров**

В настоящее время дендримеры активно исследуются в связи с возможностью их использования в самых разных областях. Дендримеры могут служить своеобразными контейнерами для создания системы металлических наночастиц практически одинакового размера, которые могут использоваться как катализаторы химических реакций, при изготовлении электронных устройств, специальных покрытий. Дендримеры с фотохромными группами способны преобразовывать световую энергию, что перспективно для использования в оптических устройствах. Дендримеры способны образовывать комплексы с другими молекулами, причем стабильность таких комплексов контролируется состоянием внешней среды. Это открывает возможности использования дендримеров в медицине в качестве носителей для направленной доставки генов или лекарственных веществ. Благодаря контролируемому и воспроизводимому с большой точностью размерам макромолекул, дендримеры уже используются для калибровки в масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации. Дендримеры, содержащие тяжелые металлы, используются в медицинской диагностике в качестве рентгеноконтрастного вещества.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров, 4-е изд., перераб. и доп. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М. : Научный мир, 2007. –573 с.
2. Кулезнев, В.Н., Химия и физика полимеров .Учеб. пособие для хим. - технол. вузов / В.Н. Кулезнев, В.А.Шершнев. – М.: Высш. шк. , 1988. – 312 с.: ил.
3. Барашков, Н.Н. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе / Н.Н.Барашков, Т.В.Сахно. – М.: «Химия», 1992. – 356 с.
4. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М.Бартенев, Ю.В. Зеленов. М.: Высшая школа, 1983.- 391 с.
5. Кленин, В. И. Высокмолекулярные соединения, учебник. / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. - СПб.: Лань, 2013г. – 512 с.
6. Металлополимерные гибридные нанокompозиты. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.Наука. 2015/
7. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, Нанотехнологии, М.: Техносфера, 2005. – 334 с.
8. Advances in polymer nanocomposite technology / Mittal Vikas ed. — New York : Nova science publ., cop. 2010.
9. Полимерные нанокompозиты / Май Ю-Винг, Ю Жонг-Жен (ред.); Грахов А.Е. (пер. с англ.); Бурова Н.И. (ред. и предисл.). — М. : Техносфера, 2011. — 687 с
10. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / Погребняк А.Д. [и др.]. — М. : URSS, 2011.
11. L. Dalton, “Nonlinear optical polymeric materials: From chromophore design to commercial applications,” in Advances in Polymer Science, vol. 158, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2002, pp. 1–86.
12. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 14, No. 5, September/ October 2008, 1298-1311
13. Photonic Applications With the Organic Nonlinear Optical Crystal DAST Mojca Jazbinsek, Lukas Mutter and Peter eter G`unter // Japanese journal of applied physics Vol.46, No.9A (2007) pp.5655-56731
14. Organic Electronic Devices Based on Polymeric Material and Tunable Photonic Crystal Katsumi Yoshino, Yutaka Ohmori, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki
15. В библиотеку Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications S. Anandhan and S. Bandyopadhyay. [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com).
16. В библиотеку The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties / Н.К. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker And R.-P. Winkler

17. В библиотеку Molecular Dynamics Simulation Study on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Single-Wall Carbon Nanotubes Keka Talukdar and Apurba Krishna Mitra [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
18. В библиотеку Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, Farzana Hussain, Mehdi Hojjati, Masami Okamoto, Russell E. Gorga. Journal of Composite Materials, Vol. 40, No. 17/2006 1511 0021-9983/06/17 1511–65 \$10.00/0 DOI: 10.1177/0021998306067321 2006 SAGE Publications
19. В библиотеку Development of New Polymer Systems and Quantum Dots - Polymer Nanocomposites for Flexible OLED Display Applications Lihua Zhao, Zhang-Lin Zhou, Zengshan Guo, Jian Pei, Samuel Mao Copyright 2011 Hewlett-Packard Development Company, L.P.

## СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ПОЛИМЕРЫ – ОСНОВЫ ФИЗИКИ, ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ.....	3
1.1 Полимеры.....	3
1.2 Классификации полимеров.....	5
1.3 Конфигурация макромолекул.....	9
1.4 Надмолекулярная структура полимеров.....	11
1.5 Молекулярная масса полимеров.....	13
1.7 Способы синтеза полимеров.....	22
1.8 Методы переработки полимеров.....	30
1.9 Агрегатные состояния и полимеры.....	31
1.10 Свойства полимеров.....	36
1.11 Полимеры, получаемые УФ – отверждением.....	41
РАЗДЕЛ 2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ.....	42
2.1 Полимерные нанокompозиты - особенности строения.....	42
2.2 Методы формирования полимерных нанокompозитов.....	45
2.3 Нанокompозиты на основе жидкокристаллических полимеров.....	51
2.4 Нелинейно - оптические органические материалы: технология и применение в элементах фотоники и оптоинформатики.....	54
2.5 Нанокompозиты с эффектом плазмонного резонанса.....	61
РАЗДЕЛ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ.....	62
3.1 Технологические свойства полимерных материалов.....	63
3.2 Области применения органических материалов.....	63
3.3 Фотонные кристаллы.....	69
3.4 Использование композитов на основе дендримеров.....	71
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	72
КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА.....	75

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## **КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедрой возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве

кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматизики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении

биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

**Юлия Эдуардовна Бурункова,  
Игорь Юрьевич Денисюк  
Елизавета Борисовна Шекланова  
Мария Ивановна Фокина**

## **ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ**

**Учебно-методическое пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49