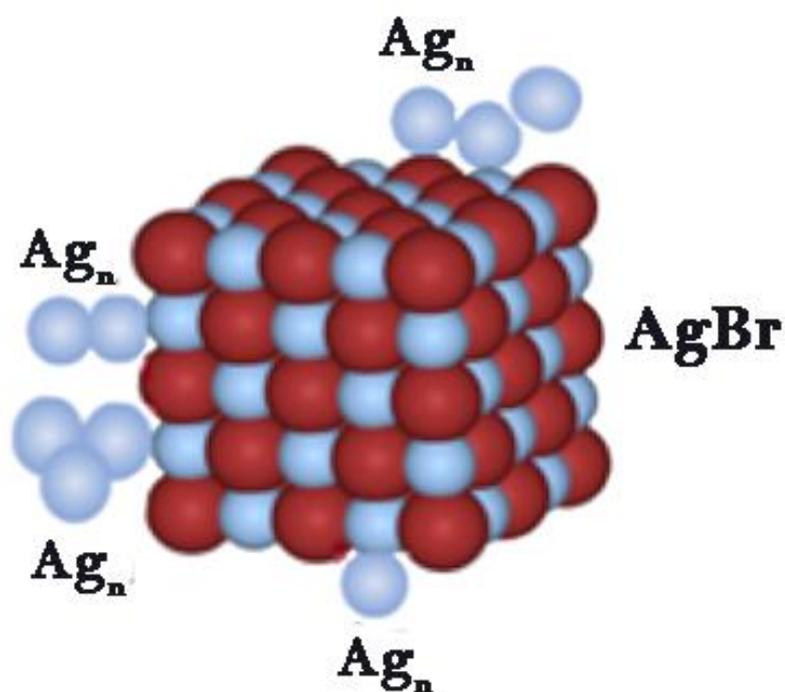


С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров

**ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ:
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**



Санкт-Петербург
2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров
ОПТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИТЫ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
магистратуры



Санкт-Петербург
2022

Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Оптические полимерные материалы и органо-неорганические композиты: Лабораторный практикум– СПб: Университет ИТМО, 2022. – 37 с.

Рецензент(ы):

Шашкин Александр Викторович, кандидат технических наук, -, Начальник НО "Стекло", АО "НПО ГОИ им. С.И. Вавилова";

Учебно-методическое пособие посвящено свойствам полимерных органических и композиционных оптических материалов. Представлены шесть лабораторных работ, направленных на создание и развитие у студентов навыков создания и изучения свойств различных оптических материалов, содержащих органические полимеры. Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки магистров 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика»



Университет ИТМО – национальный исследовательский университет, ведущий вуз России в области информационных, фотонных и биохимических технологий. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию – ICPC (единственный в мире семикратный чемпион), Google Code Jam, Facebook Hacker Cup, Яндекс.Алгоритм, Russian Code Cup, Topcoder Open и др. Приоритетные направления: IT, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication. Входит в ТОП-100 по направлению «Автоматизация и управление» Шанхайского предметного рейтинга (ARWU) и занимает 74 место в мире в британском предметном рейтинге QS по компьютерным наукам (Computer Science and Information Systems). С 2013 по 2020 гг. – лидер Проекта 5–100.

© Университет ИТМО, 2022

© Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., 2022

Содержание

Введение	4
Лабораторная работа №1 Исследование спектральных свойств растворов органических полимеров и полученных из них покрытий на стеклах	6
Лабораторная работа №2 Исследование оптических и физико-химических свойств оптических органических полимерных материалов	10
Лабораторная работа №3 Синтез и исследование спектральных свойств композиционных светопоглощающих покрытий на основе эпоксидных полимеров.....	15
Лабораторная работа №4 Синтез и исследование свойств органо-неорганических материалов и покрытий, содержащих AgBr.....	20
Лабораторная работа №5 Коллоидно-химический синтез наночастиц оксида цинка в водном растворе и изменение их размеров фоторазложением органического полимерного стабилизатора	26
Лабораторная работа №6 Исследование термостабильности оптических эпоксидных полимеров и органо-неорганических композитов на их основе.....	33
Рекомендуемая литература	37

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные и композиционные материалы активно разрабатываются и широко применяются в различных оптических приложениях.

По химическому составу полимеры можно условно разделить на органические, неорганические и композиционные. К числу неорганических полимерных материалов относятся различные неорганические стекла, широко используемые в оптике. Настоящее учебное пособие посвящено лабораторным работам, связанным с изучением свойств и с применением в оптике органических и композиционных полимерных материалов.

Хорошо известными достоинствами органических полимерных оптических материалов являются их низкая плотность, пластичность, высокая прозрачность в видимом спектральном диапазоне, возможность использования высокопроизводительных методов формообразования, относительно невысокая стоимость. Полимерные оптические материалы широко используются для изготовления фотографической оптики, различных оптических камер, оптических клеев, материалов для оптической записи информации. Большинство из полимерных оптических материалов являются экологически безопасными, и применение этих материалов не требует специальных мер по обеспечению безопасности.

Высококачественные полимерные оптические элементы различной формы и типоразмеров промышленно выпускаются в больших объемах во многих странах мира. На рисунке 1 приведена фотография полимерных линз различного размера, выпускаемых немецкой фирмой Jenoptik. Разнообразие размеров и форм линз сочетается с высоким качеством (прозрачностью, однородностью, фотостойкостью) полимерного материала.



Рисунок 1 – Фотография полимерных линз различного размера, выпускаемых немецкой фирмой Jenoptik (ФРГ)

Также органические полимеры традиционно широко применяются в оптике в качестве оптических клеев, защитных покрытий, компонентов композиционных материалов для фотографии, голографии, нелинейно-оптических композиционных материалов.

Полимерные и композиционные оптические материалы все более широко используются на практике и привлекают внимание все более широкого круга компаний и специалистов. Поэтому ознакомление обучающихся с некоторыми из этих направлений и получение практических навыков исследования этих материалов является актуальной задачей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Исследование спектральных свойств растворов органических полимеров и полученных из них покрытий на стеклах

Цель работы: Обучение учащихся навыкам создания и исследования спектральных свойств растворов органических полимеров.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

Краткие теоретические сведения

Хорошо известны и выпускаются в промышленном масштабе различные органические полимеры, растворимые в традиционных и широко распространенных растворителях, таких как вода, низкомолекулярные алифатические спирты (этиловый, изопропиловый), ацетон, диметилформамид и другие. К числу наиболее широко известных и используемых растворимых органических полимеров относятся поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, поливинилацетат, поливинилпирролидон и другие. Многие из этих полимеров экологически безопасны и входят в состав клеев (поливинилацетат), косметических кремов и пищевых добавок (полиэтиленгликоль) или медицинских препаратов (поливинилпирролидон).

На рисунке 2 приведены структуры молекул некоторых растворимых органических полимеров. В структуре молекул этих органических полимеров присутствуют полярные группы (гидроксильные, карбонильные) и/или структурные группировки (атомы азота с неподеленными электронными парами; гетероциклические группы), способные вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с молекулами растворителя или растворенных веществ.

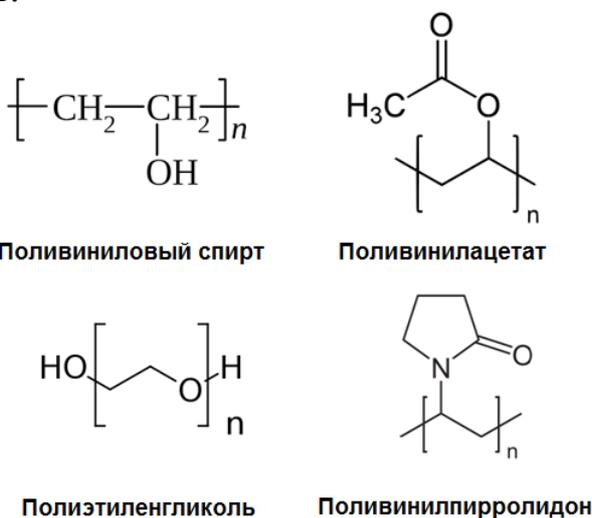


Рисунок 2 – Структура молекул некоторых растворимых органических полимеров

По внешнему виду растворимые органические полимеры представляют собой дисперсные порошки белого цвета. На рисунке 3 приведена фотография порошка поливинилового спирта.



Рисунок 3 – Фотография порошка поливинилового спирта

В таблице 1 приведены некоторые физико-химические свойства растворимых органических полимеров. Некоторые свойства органических полимеров и их растворов существенно зависят от их молекулярного веса, что необходимо учитывать при использовании этих материалов.

Таблица 1 – Физико-химические свойства растворимых органических полимеров

Наименование	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Поливиниловый спирт	1.19	200	220*
Поливинилацетат	1.19	72.5	-
Полиэтиленгликоль	1.1 ÷ 1.2	182 ÷ 287**	-
Поливинилпирролидон	1.2	150	217.5

*Температура разложения на воздухе; **Температура самовоспламенения

Растворы этих органических полимеров используются в оптической технологии при формировании керамических изделий, для стабилизации в жидкой фазе различных наноструктур и молекулярных кластеров, при формировании различных композиционных (люминесцентных, фоточувствительных, нелинейно-оптических, светопоглощающих) материалов, используемых в современной фотонике, медицине и различных оптических приложениях.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Вода дистиллированная.
2. Поливиниловый спирт.
3. Изопропиловый спирт.
4. Поливинилацетат;
5. Полиэтиленгликоль.
6. Поливинилпирролидон ($M_w = 25000 \div 35000$).

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы).
2. Люминесцентный спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.
3. Весы аналитические.
4. Сушльный шкаф СНОЛ.
5. Мешалка магнитная.

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе синтеза осуществляется изготовление растворов исходных компонентов – водных растворов полимеров в дистиллированной воде и в изопропиловом спирте. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются при перемешивании с помощью магнитной мешалки в растворителях.
2. На втором этапе полученные однородные растворы используют для нанесения покрытий на поверхность предметных стекол. Для получения покрытий образцы стекол погружают в растворы полимеров с последующим извлечением образцов и сушкой в сушильном шкафу при температуре 70 °С. Продолжительность сушки составляет не менее 24 часов.
3. Прозрачные растворы заливают в кварцевые кюветы толщиной 10 мм и производят измерения спектров поглощения растворов в диапазоне 250 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
4. Спектры поглощения высушенных образцов стекол с покрытиями также измеряют в диапазоне 250 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.

5. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных.

При выполнении лабораторной работы учащиеся самостоятельно осуществляют изготовление растворов органических полимеров, нанесение и сушку полимерных покрытий на поверхность стеклянных образцов и проводят исследование их спектральных свойств.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений и вычислений.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие растворимые органические полимеры Вы знаете?
2. Влияет ли температура на скорость растворения органических полимеров?
3. Как влияет концентрация поливинилпирролидона в водных растворах на их прозрачность в видимой части спектра?
4. Как влияет молекулярный вес растворимых органических полимеров на скорость их растворения в воде?
5. Какие структурные группы в молекулах органических полимеров способствуют их растворимости в полярных растворителях?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Исследование оптических и физико-химических свойств оптических органических полимерных материалов

Цель работы: Обучение учащихся навыкам исследования оптических, спектральных и некоторых физико-химических свойств оптических органических полимерных материалов.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

Краткие теоретические сведения

Полимеры (от греч. Πολύ «много» + μέρος «часть») – вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

Количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико (в ином случае соединение будет называться олигомером). Во многих случаях количество звеньев может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. Полимеры – вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

По химическому составу полимерные материалы можно разделить следующим образом:

- **Органические полимеры** образованы с участием органических радикалов (CH_3- , C_6H_5- , $\text{CH}_2=$). Характерными представителями органических полимеров являются смолы и каучуки.
- **Элементоорганические полимеры** содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. Хорошо известным представителем этой группы полимерных материалов являются кремнийорганические (силиконовые) полимеры.
- **Неорганические полимеры** состоят из оксидов Si, Al, Mg, Ca и других элементов. Типичным представителем неорганических полимеров относится силикатное стекло.

По характеру мономерных звеньев органические полимеры подразделяются следующим образом:

- **Гомополимеры.** Гомополимеры состоят из одинаковых звеньев (например, – A– A– A–);

- **Сополимеры.** Сополимеры состоят из двух или более звеньев (например, $-A-B-C-$). Сополимеры подразделяют на статистические $-A-B-B-A-B-A-A-A-B-B-$ (нерегулярное расположение звеньев) и чередующиеся $A-B-A-B-$ (регулярное расположение звеньев).

Основными способами получения органических полимеров являются:

- полимеризация;
- поликонденсация;
- модификация природных полимеров (модификация целлюлозы);
- перегонка органических веществ (деготь, масла).

Основные типы структуры полимеров приведены на рисунке 4. Тип структуры органического материала в значительной мере определяет его многие свойства, такие как твердость, пластичность, растворимость в различных растворителях.

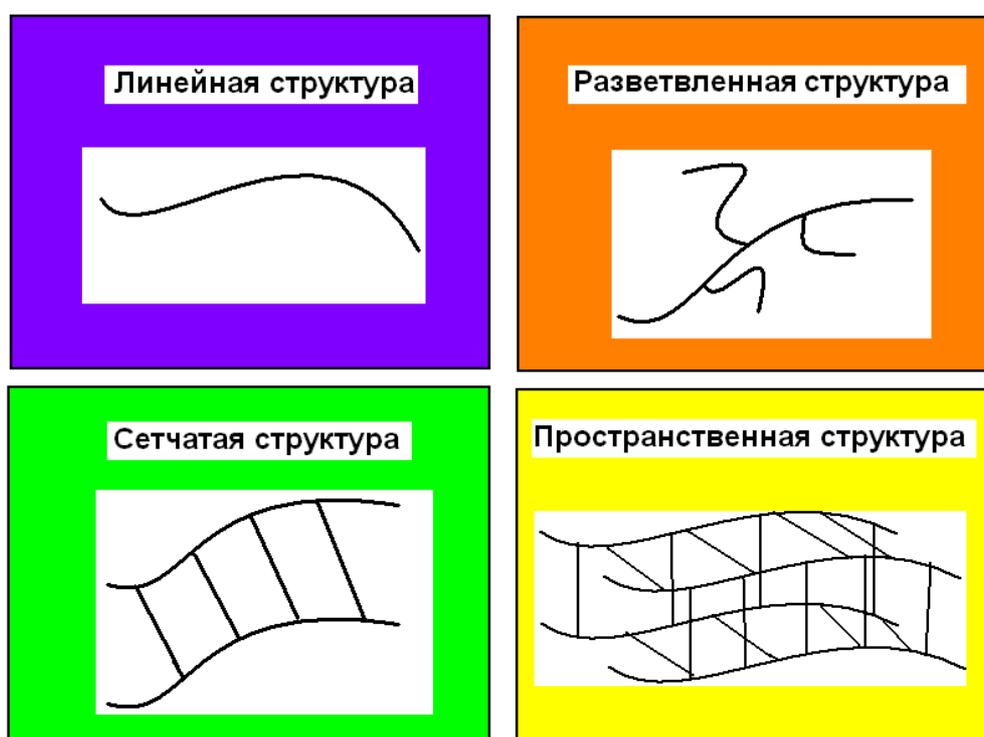


Рисунок 4 – Основные типы структуры органических полимеров

Наиболее широкое применение в оптике получил полиметилметакрилат (ПММА) – синтетический виниловый полимер метилметакрилата, термопластичный прозрачный пластик, известный под названиями Plexiglas, Deglas, Acrilite, Lucite, плексиглас и многими другими. Структурная формула этого полимера приведена на рисунке 5.

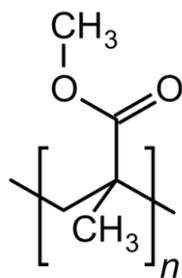


Рисунок 5 – Структурная формула полиметилметакрилата

Некоторые свойства наиболее раствоространных органических полимеров приведены в таблице 2. Из данных этой таблицы видно, что полимерные материалы обладают существенно более низкой плотностью по сравнению с неорганическими стеклами (плотность наиболее широко распространенного щелочносиликатного стекла составляет $\sim 2.5 \text{ г/см}^3$). Низкая плотность является важным достоинством органических оптических полимерных материалов.

Таблица 2 – Физико-химические и эксплуатационные свойства некоторых органических полимеров

Показатель	Полиметилметакрилат	Полистирол	Поликарбонат
Плотность, г/см^3	1.18 ÷ 1.19	1.05 ÷ 1.10	1.20
Прочность на растяжение, МПа	70 ÷ 80	40 ÷ 50	55 ÷ 65
Твердость по шкале Мооса	2 ÷ 3	2	2 ÷ 3
Температурный коэффициент линейного расширения $\cdot 10^6$, град ⁻¹	63 ÷ 77	63 ÷ 90	60 ÷ 70
Водопоглощение, %	0.3	-	0.2
Теплопроводность, $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$	0.19 ÷ 0.21	0.09 ÷ 0.14	0.19
Максимальная температура эксплуатации, °C	60 ÷ 90	60 ÷ 80	120 ÷ 140

Вместе с тем традиционно применяемые органические полимеры характеризуются низкими значениями показателя преломления ($n_D < 1.6$) и, как

видно из таблицы 2, невысокими максимальными температурами их эксплуатации. Во многих случаях эти характеристики органических полимеров ограничивают возможность их практического применения.

В ходе выполнения лабораторной работы обучающиеся выполняют измерения спектров поглощения образцов различных полимерных материалов, величин их показателя преломления (n_D) и микротвердости.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Образцы органических полимеров в виде пластин размером 40×25×2.
2. Ватные тампоны для очистки поверхности образцов.

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.
2. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М.
3. Микротвердомер ПМТ-3.

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе выполнения работы обучающиеся осуществляют подготовку образцов органических полимеров к проведению измерений – проводят очистку их поверхности с помощью влажных ватных тампонов.
2. На втором этапе обучающиеся проводят измерения спектров поглощения образцов органических полимеров в спектральном диапазоне 300 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
3. После измерений спектральных свойств материалов обучающиеся измеряют их показатель преломления на рефрактометре ИРФ-454 Б2М.
4. Обучающиеся осуществляют измерения микротвердости материалов методом вдавливания пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3. Производится расчет микротвердости каждого образца при усреднении данных 5 измерений.
5. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализ экспериментальных данных и выводов.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений спектров поглощения образцов органических полимеров и данных об их микротвердости по Виккерсу.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое олигомер?
2. Какие типы структуры органических полимеров Вы знаете?
3. Является ли оконное стекло полимером?
4. Можно ли эксплуатировать оптическое изделие, изготовленное из ПММА, при температуре 200 °С?
5. Почему органические полимеры легко царапаются?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Синтез и исследование спектральных свойств композиционных светопоглощающих покрытий на основе эпоксидных полимеров

Цель работы: Обучение учащихся навыкам синтеза и исследования спектральных свойств композиционных светопоглощающих материалов.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

Краткие теоретические сведения

Различные светопоглощающие материалы (краски, покрытия) широко применяются в промышленности и строительстве. Эти материалы сильно поглощают свет всего видимого спектрального диапазона и содержат пигменты черного цвета: различного химического состава: технический углерод, хромит меди, смешанный хромит железа и никеля, различные смешанные оксиды, сульфид свинца и другие. Для некоторых применений низкое отражение света в видимой части спектра должно сочетаться с относительно высоким отражением в ИК области спектра. К настоящему времени разработаны покрытия, состоящие из полупроводниковых слоев (GaAs, Ge и кремний) с травленной поверхностью, наличием каналов и пустот определенной геометрии. Эти пленочные структуры обеспечивают поглощение до 85 % солнечного излучения и имеют высокую отражательную способность на длинах волн, больших 2 мкм.

Важнейшими компонентами красящей композиции, определяющими цвет и спектральные характеристики полученных при их применении покрытий, являются пигменты. ГОСТ 19487-74* определяет неорганический пигмент как «окрашенное дисперсное неорганическое вещество, нерастворимое в дисперсионных средах и способное образовывать с пленкообразующим защитное, декоративное или декоративно-защитное покрытие». Согласно этому ГОСТу, основными свойствами пигмента являются: красящая способность, светостойкость, диспергируемость, термостойкость и укрывистость (свойство пигмента в смеси с пленкообразующим компонентом делать невидимым цвет окрашиваемой поверхности). Эти характеристики пигмента определяются как его химическим составом, так и особенностями его структуры и морфологии, а также присутствием технологических добавок (диспергаторов, стабилизаторов, и других).

Для получения светопоглощающей композиции черного цвета в качестве пигментов могут быть использованы органические красители (черный анилин, нигрозин и индулины), дисперсный технический углерод (сажа), черни, смешанный оксид железа (II) и (III) Fe_3O_4 , а также различные металлические порошки, полупроводниковые оксидные, халькогенидные и другие материалы.

Органические красители обладают относительно невысокой светостойкостью, устойчивостью к воздействию атмосферных осадков и используются в основном для красок, применяемых внутри помещений. Неорганические пигменты обладают существенно более высокими эксплуатационными характеристиками - термо- и фотостойкостью, химической устойчивостью, стойкостью к воздействию атмосферных осадков.

На свойства светопоглощающих пигментов существенное влияние оказывает морфология материала (размер, форма и концентрация частиц пигментов; степень их агрегации частиц; размер агрегатов и их диспергируемость). Эти факторы в значительной мере определяют седиментационную устойчивость жидкой полимеризующейся композиции и ее однородность.

Для формирования однородной и стабильной светопоглощающей композиции необходимо использовать высокодисперсные пигменты. Формирование высокодисперсных порошков пигментов осуществляется различными технологическими методами. Наиболее традиционным и широко распространенным способом является механическое измельчение материала. Этот способ особенно широко используется для получения высокодисперсных неорганических пигментов из природного сырья.

Для получения высокодисперсных неорганических светопоглощающих пигментов может быть использован метод осаждения из растворов. Этот метод основан на химической реакции образования малорастворимых соединений и может быть применен для получения полупроводниковых частиц сульфидов меди или свинца, поглощающими световое излучение в видимой части спектра.

Метод осаждения из растворов является технологически простым и распространенным методом получения неорганических пигментов. Методика осаждения из растворов, содержащих различные органические стабилизирующие добавки, широко используется также для получения различных наночастиц. Для ограничения роста нанокристаллов и их стабилизации используется широкий круг различных органических стабилизаторов: олеиновая кислота, поливинилпирролидон, тиофенол, этилендиаминтетрауксусная кислота и другие соединения.

Порядок смешения растворов исходных компонентов может оказывать существенное влияние на размер частиц пигмента и морфологию материала. В частности, значительное влияние на структуру пигмента может оказывать схема введения стабилизирующего компонента в состав жидкой смеси. На рисунке 6 приведены две возможные схемы введения этого компонента в состав реакционной смеси при получении частиц PbS.

При применении схемы, изображенной на рисунке 6а, введение стабилизирующей добавки осуществляется после добавления раствора сульфида натрия к раствору нитрата свинца. В этом случае молекулы стабилизатора

адсорбируются на поверхности уже сформировавшихся частиц, и их влияние на структуру и морфологию синтезированного пигмента мало.

При использовании технологической схемы, изображенной на рисунке 6б, молекулы стабилизатора вступают во взаимодействие с ионами свинца до формирования частиц сульфида свинца. В этом случае получаемый порошок обладает высокой дисперсностью и однородностью.

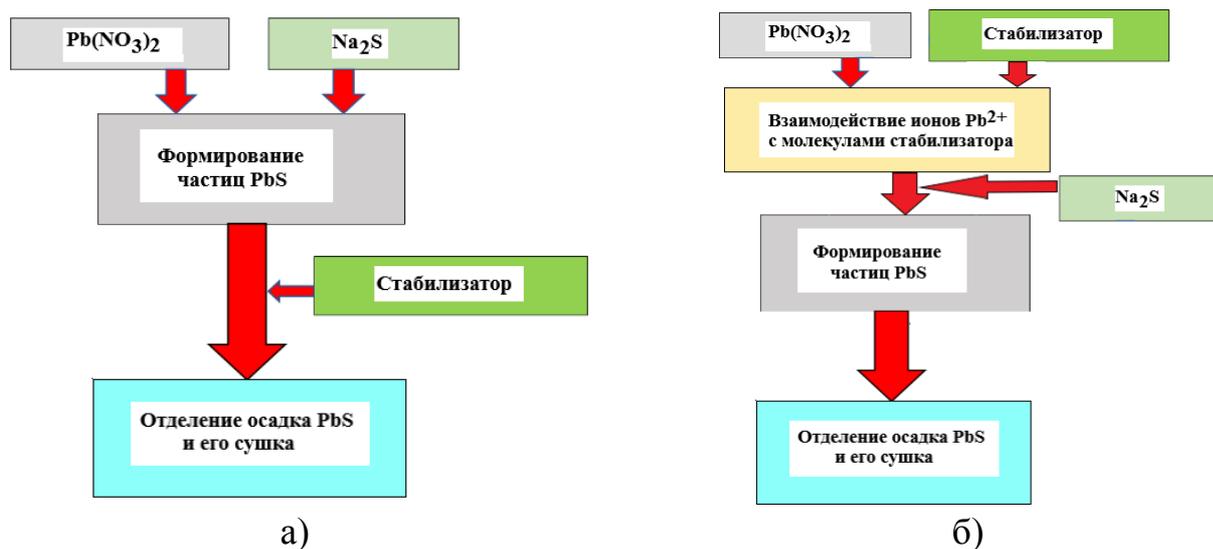


Рисунок 6 – Схемы, иллюстрирующие различный порядок введения в раствор стабилизирующих компонентов

На рисунке 7 приведена микрофотография частиц сульфида меди, синтезированных методом осаждения из водных растворов в присутствии небольших (0.03 масс. %) добавок поливинилпирролидона. Видно, что частицы имеют неправильную форму, а их размер составляет $400 \div 700$ нм. Уменьшение размера частиц пигмента может быть достигнуто путем увеличения содержания стабилизирующей добавки (поливинилпирролидона). Необходимо учитывать, что при значительном уменьшении размера частиц пигментов (до уровня нескольких нанометров) может происходить изменение их электронной структуры, увеличение ширины запрещенной зоны и соответствующее изменение их спектральных свойств из-за квантоворазмерного эффекта.

В качестве полимерной основы светопоглощающих органо-неорганических композитов может быть применена эпоксидная полимерная матрица. Эпоксидные полимерные композиции широко применяются в оптике в качестве оптических клеев и различных нелинейно-оптических композиционных материалов.

При введении в состав органической полимерной композиции порошков неорганических пигментов необходимо применять тщательное перемешивание смеси и, при необходимости, использовать ультразвуковую обработку, существенно увеличивающую однородность материала. Морфологию

полученных композиционных материалов и покрытий обычно исследуют методами оптической и электронной микроскопии.

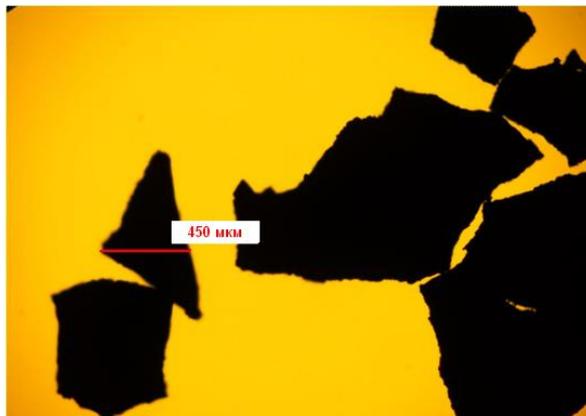


Рисунок 7 – Микрофотография частиц сульфида меди, сформированных осаждением из водного раствора

Аналогичным методом можно осуществлять получение светопоглощающих органо-неорганических материалов на основе других органических полимеров.

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Вода дистиллированная.
2. Поливинилпирролидон высокомолекулярный (ПВП) ($M_s=1300000$; Sigma Aldrich).
3. Свинец азотнокислый (ХЧ, ГОСТ 4236-77).
4. Медь сернокислая (ХЧ, ГОСТ 4232-74).
5. Натрий сернистый девятиводный ($Na_2S \cdot 9H_2O$) (ЧДА, ГОСТ 2053-77).
6. Смола эпоксидная YD-128 (Kukdo Chemical Co., Ltd; Республика Корея).
7. Джеффамин Д-230 (JEFFAMINE® D-230, Huntsman Corp., Belgium).
8. Стекла предметные.

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы).
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.

3. Весы аналитические VIBRA.
4. Сушильный шкаф СНОЛ.
5. Оптический микроскоп Leica DM4.
6. Ультразвуковой диспергатор «Specos V-10».
7. Мешалка магнитная.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. С помощью аналитических весов VIBRA взвешивают навески необходимого количества сыпучих исходных материалов (соли металлов, поливинилпирролидон). В ходе выполнения работы необходимо изготовить 5 образцов пигмента при использовании растворов с различным содержанием поливинилпирролидона (содержание этого полимера должно варьироваться от 0.03 до 3.00 масс. %).
2. Навески материалов растворяют при комнатной температуре в заранее отмеренном количестве дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки.
3. Производят смешение при комнатной температуре растворов нитрата свинца (или сульфата меди) с растворами поливинилпирролидона при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки покрытий.
4. К полученным смешанным растворам, содержащим нитрат свинца (или сульфат меди), медленно, при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, добавляют раствор сульфида натрия. Процесс перемешивания продолжают в течение 30 минут для полного завершения формирования в растворе халькогенидных частиц.
5. Для отделения полученных частиц производят фильтрование растворов.
6. Полученные материалы помещают в сушильный шкаф и подвергают сушке при 70 °С до постоянного веса материала. Процесс сушки необходимо продолжать до полного удаления влаги.
7. Морфологию полученных халькогенидных порошков исследуют при различных увеличениях с помощью оптического микроскопа Leica DM4.
8. Взвешивают необходимые количества эпоксидной смолы и джеффамина в одноразовой пластиковой посуде. Массовое соотношение джеффамина и эпоксидной смолы должно составлять $0.20 \div 0.25$.
9. Производят смешение эпоксидной смолы и джеффамина при интенсивном перемешивании жидкой смеси.
10. Производят добавку халькогенидных порошков в полученную полимерную композицию при интенсивном перемешивании. Для увеличения однородности получаемого композиционного органо-неорганического материала производят ультразвуковую обработку жидкой смеси.
11. На предметные стекла с помощью кисти или тампона наносят покрытия из полученной жидкой композиционной смеси.

12. Осуществляют процесс полимеризации, поместив образцы с покрытиями в сушильный шкаф. Температура обработки должна составлять 70 °С, а ее продолжительность – не менее 24 часов.
13. Морфологию полученных композиционных светопоглощающих покрытий исследуют при различных увеличениях с помощью оптического микроскопа Leica DM4.
14. В присутствии преподавателя производят измерения спектров отражения полученных образцов с нанесенными на их поверхность светопоглощающими покрытиями.
15. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных и результатах изучения материалов методом оптической микроскопии.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений и вычислений.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Где применяются композиционные светопоглощающие материалы и покрытия?
2. Важен ли порядок смешения компонентов при жидкостном синтезе неорганических пигментов?
3. Какие неорганические пигменты могут быть использованы при получении светопоглощающих органо-неорганических композиций?
4. Почему важна высокая дисперсность пигментов при получении светопоглощающих композиций?
5. Какую роль играют поверхностно-активные органические добавки при жидкостном синтезе неорганических пигментов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Синтез и исследование свойств органо-неорганических материалов и покрытий, содержащих AgBr

Цель работы: Обучение учащихся навыкам синтеза и исследования оптических органо-неорганических композитов, содержащих галогениды серебра.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

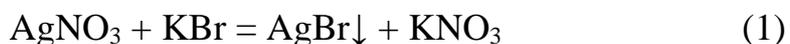
Краткие теоретические сведения

Бромид серебра AgBr является хорошо известным оптическим материалом, в течение длительного времени широко применяющимся в фотографии и при создании различных фоточувствительных материалов. При комнатной температуре бромид серебра представляет собой порошок желтого цвета, состоящий из кубических гранецентрированных кристаллов или находится в высокодисперсной коллоидной форме.

Композиционные материалы и покрытия на основе водорастворимых органических полимеров, содержащие частицы AgBr, используются в оптике, фотографии и фотокатализе. Явление фоторазложения бромида серебра используется в фотографии (в черно-белой или в смеси с сенсibilизаторами в цветной).

В качестве полимерной составляющей этих композитов часто используются водорастворимые органические полимеры. Так, например, разработанные органо-неорганические композиты на основе поливинилпирролидона (ПВП), содержащие частицы AgBr или наноструктуры Ag/AgBr, обладают высокими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами.

Для формирования композиционных материалов и покрытий, содержащих растворимые полимеры и частицы AgBr, используются жидкостные методы. Растворимость бромида серебра в воде невелика, и хорошо известно, что при смешении растворов нитрата серебра и бромида калия быстро протекает реакция образования нерастворимого бромида серебра:



или в ионной форме:



В присутствии органических стабилизаторов частицы бромида серебра могут формировать в растворе суспензии. На рисунке 8 приведена фотография пробирки с суспензией бромида серебра, полученного по реакции (1).



Рисунок 8 – Фотография пробирки с суспензией бромида серебра, стабилизированной молекулами поливинилпирролидона.

При использовании жидкостных методов, в зависимости от химического состава и условий синтеза, серебро может присутствовать в наноструктурах в форме ионов Ag^+ , различных молекулярных кластеров, металлических или оксидных (Ag_2O) наночастиц. При этом исследованиями установлено, что структурное состояние серебра оказывает существенное влияние на электронную структуру Ag/AgBr нанокомпозитов и их фотокаталитические свойства.

На рисунке 9а,б представлены схематические изображения структуры кубических кристаллов бромида серебра и образование молекулярных кластеров Ag_n в процессе синтеза AgBr жидкостными коллоидно-химическими методами.

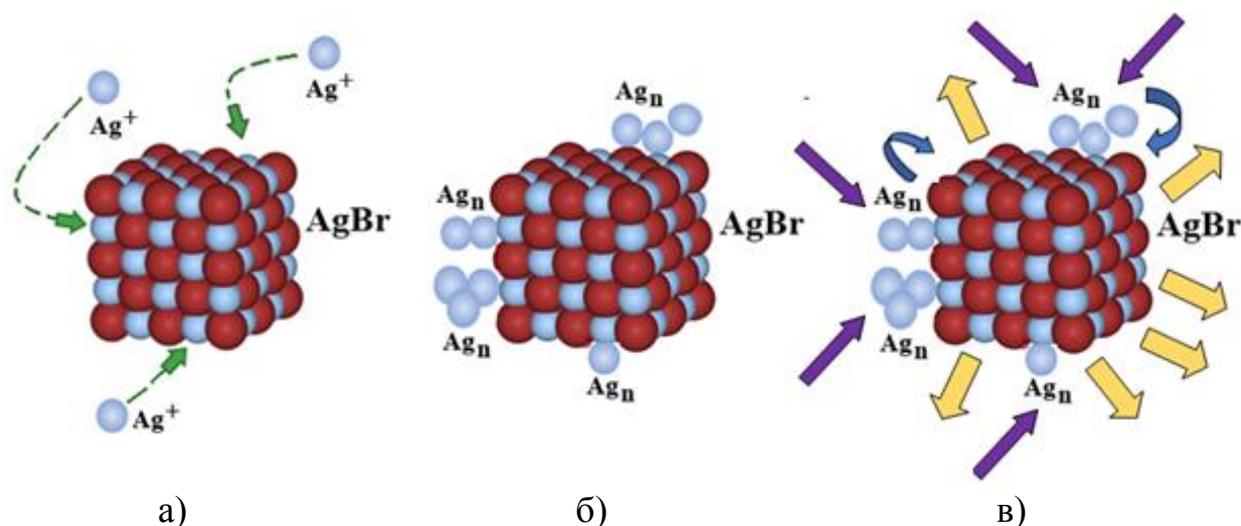


Рисунок 9 – Схематические изображения:

- а,б) структуры кубических кристаллов бромида серебра и образование молекулярных кластеров Ag_n в процессе синтеза AgBr жидкостными коллоидно-химическими методами;
- в) процессов люминесценции полученными нанокомпозитами

Исследования спектрально-люминесцентных свойств коллоидных растворов и полученных из них покрытий позволяют оценить особенности

структурного состояния серебра в полученных материалах. Присутствие в композиционных материалах небольших молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$) определяет наличие в спектрах люминесценции многочисленных полос эмиссии в видимой части спектра. Полоса люминесценции кристаллов бромида серебра лежит в зелено-желтой области спектра ($\lambda_{max} = 560$ нм).

Изучение синтезированных композиционных материалов и покрытий методом рентгенофазового анализа позволяет определить особенности их кристаллической структуры и оценить размеры кристаллов в материалах.

Ранее было показано, что совместное присутствие в композиционных материалах частиц бромида серебра и маленьких молекулярных кластеров Ag_n может приводить к процессам переноса энергии от этих кластеров к частицам $AgBr$, что выражается в некоторых особенностях люминесцентных свойств композиционных материалов (рисунок 9в).

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Серебро азотнокислое.
2. Вода дистиллированная.
3. Калий бромистый.
4. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ($M_w = 1300000$).
5. Стекла предметные (8 шт.).

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы).
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.
3. Весы аналитические.
4. Люминесцентный спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50В.
5. Мешалка магнитная с якорем.
6. Оптический микроскоп Leica DM4.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе синтеза осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитрата серебра, бромида калия и раствора высокомолекулярного поливинилпирролидона. При выполнении работы

необходимо изготовить 5 растворов с различным содержанием этого органического полимера. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются в дистиллированной воде с помощью магнитной мешалки.

2. На втором этапе синтеза сначала производят смешение растворов: 5 порций водного раствора нитрата серебра (по 10 мл) с растворами высокомолекулярного поливинилпирролидона (по 10 мл) с помощью магнитной мешалки.
3. К полученным смешанным растворам медленно, при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, добавляют по 10 мл раствора бромида калия.
4. Часть полученных суспензий бромида серебра (по 5 мл) заливают в кварцевые кюветы и производят измерения их спектров поглощения на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650. После завершения этих измерений проводят исследование люминесцентных характеристик суспензий на люминесцентном спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
5. Оставшаяся часть суспензий используется для нанесения композиционных покрытий на поверхность предметных стекол методом их погружения в суспензии с последующим извлечением и сушкой в сушильном шкафу при температуре 70 °С.
6. После завершения процесса сушки производят изучение морфологии полученных композиционных покрытий методом оптической микроскопии, используя микроскоп Leica DM4.
7. Производят измерения спектров поглощения стеклянных образцов с композиционными покрытиями в диапазоне 300 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
8. Производят исследования люминесцентных характеристик композиционных покрытий, используя спектрофлюориметр LS 50B.
9. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализа экспериментальных данных и выводов.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.

4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений и вычислений.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В каких оптических приложениях применяются органо-неорганические композиционные материалы, содержащие AgBr?
2. Могут ли присутствовать в AgBr-содержащих композиционных материалах небольшие молекулярные кластеры серебра?
3. Какова кристаллическая структура кристаллов бромида серебра, полученных жидкостными коллоидно-химическими методами?
4. В какой части спектра наблюдается полоса люминесценции кристаллов AgBr?
5. Какими методами можно исследовать особенности строения кристаллов бромида серебра?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Коллоидно-химический синтез наночастиц оксида цинка в водном растворе и изменение их размеров фоторазложением органического полимерного стабилизатора

Цель работы: Обучение учащихся навыкам коллоидно-химического синтеза оксидных наночастиц и изменения их размера при применении фотохимических процессов.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

Краткие теоретические сведения

Хорошо известным недостатком многих органических полимеров является их низкая фотостойкость. Органические полимеры интенсивно поглощают УФ излучение в области $\lambda < 300$ нм. Под действием света (особенно коротковолнового излучения) в полимерном материале возникают дефекты, структура материала разрушается, изменяются его спектральные свойства (материал приобретает желтоватый оттенок), значительно ухудшаются механические свойства, материал теряет пластичность и становится хрупким. С повышением интенсивности излучения скорость процессов фотодеструкции органических полимеров существенно возрастает. Повысить фотостойкость и долговечность полимерных материалов можно при введении в их состав специальных химических добавок или нанесением на поверхность полимерного материала защитных покрытий.

Органические полимерные материалы часто применяются для формирования оптических органо-неорганических нанокомпозитов и стабилизации различных неорганических наночастиц в растворах, порошкообразных материалах и покрытиях. При создании таких материалов низкая фотостойкость входящих в их состав органических полимеров может быть использована для оптимизации структуры и свойств оптических композитов.

Схемы, иллюстрирующие стабилизацию наночастиц оксида цинка молекулами поливинилпирролидона и влияния фоторазложения полимерного стабилизатора на размер этих наночастиц, приведены на рисунке 10. Постепенное разложение молекул поливинилпирролидона, окружающих наночастицу оксида цинка и препятствующих их росту и агрегации, приводит к увеличению размеров оксидных наночастиц.

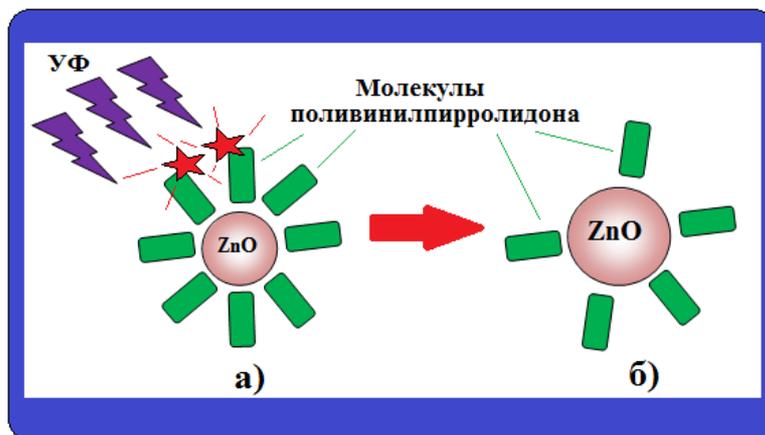


Рисунок 10 – Схемы, иллюстрирующие стабилизацию наночастиц оксида цинка молекулами поливинилпирролидона и влияния фоторазложения полимерного стабилизатора на размер этих наночастиц

На рисунке 11 представлена зависимость относительной концентрации поливинилпирролидона в водном растворе нитрата цинка от продолжительности УФ облучения. Из рисунка видно, что УФ облучение эффективно разлагает органическое соединение, при этом при продолжительности облучения 5 минут концентрация полимера уменьшается на 15 %. Разложение этого полимера сопровождается образованием органических соединений сложного химического состава. Длительное облучение раствора полимера в присутствии фотоактивных веществ приводит к практически полному разложению органических соединений и образованию углекислого газа и воды в качестве конечных продуктов фотохимических процессов.

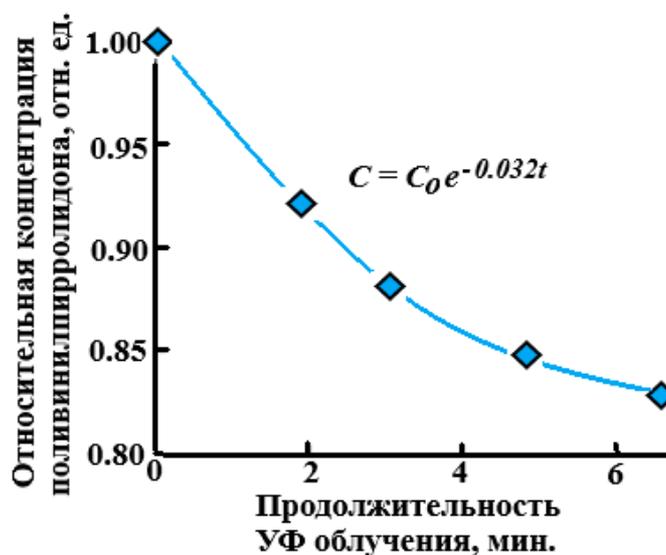


Рисунок 11 – Зависимость относительной концентрации поливинилпирролидона в водном растворе нитрата цинка от продолжительности УФ облучения

На рисунке 12 приведены спектры светоослабления зелей оксида цинка, стабилизированных высокомолекулярным поливинилпирролидоном, содержащих нитрат цинка и подвергнутых УФ облучению различной продолжительности. Коротковолновый край прозрачности зелей в области 350 ÷ 360 нм определяется поглощением наночастиц оксида цинка. Из рисунка видно, что облучение приводит к увеличению поглощения и сдвигу его края в длинноволновую область спектра.

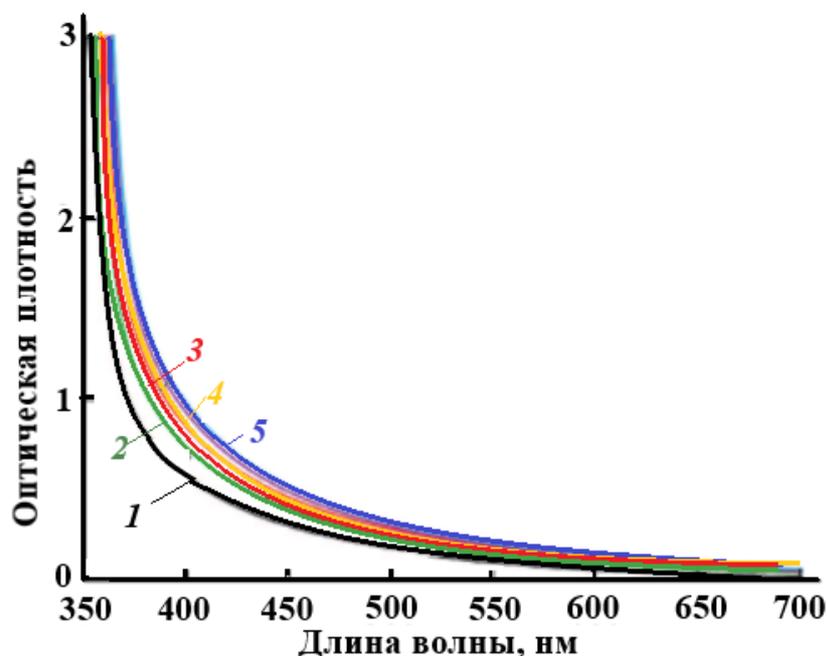


Рисунок 12 – Спектры светоослабления зелей оксида цинка, стабилизированных высокомолекулярным поливинилпирролидоном, содержащих нитрат цинка и подвергнутых УФ облучению различной продолжительности

На основании результатов измерения спектров светоослабления зелей по формуле Таука можно оценить ширину запрещенной зоны. Для прямозонных полупроводников это уравнение может быть записано в виде

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (3)$$

где $h\nu$ – энергия фотона, E_g – ширина запрещенной зоны, A – постоянная, α – коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ использовалось для определения значений E_g (рисунок 13). Полученные значения ширины запрещенной зоны выше значения E_g макроскопических кристаллов ZnO (~3.3 eV). Это явление определяется квантоворазмерным эффектом и связано с малым размером нанокристаллов ZnO, формирующихся в присутствии поливинилпирролидона.

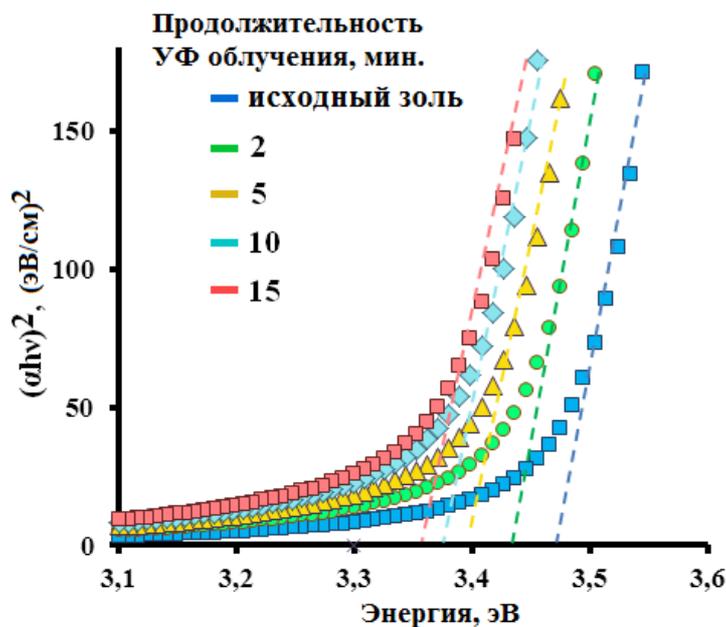


Рисунок 13 – Зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для зольей оксида цинка, стабилизированных поливинилпирролидоном и подвергнутые УФ облучению

Данные, представленные на рисунке 14, показывают, что фотостимулированное окисление молекул поливинилпирролидона ведет к росту наночастиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. Значение ширины запрещенной зоны ZnO наночастиц значительно уменьшается при УФ облучении и приближается к значению E_g макроскопических кристаллов.

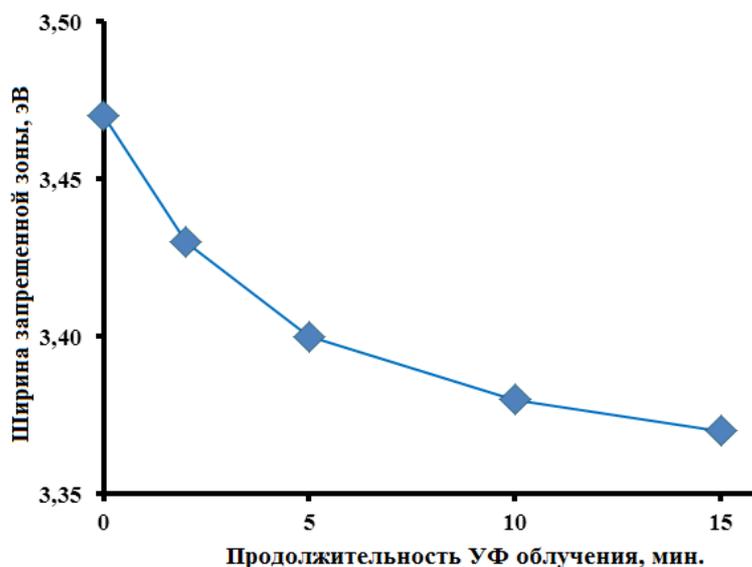


Рисунок 14 – Зависимость ширины запрещенной зоны нанокристаллов оксида цинка от продолжительности УФ облучения зольей, стабилизированных поливинилпирролидоном

В рамках выполнения данной лабораторной работы обучающиеся должны самостоятельно синтезировать стабилизированные молекулами поливинилпирролидона золи оксида цинка и провести эксперименты по дестабилизации этих зольей путем фоторазложения полимера.

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки. При работе с ртутной лампой высокого давления ДРТ-240 необходимо использовать защитные очки, предохраняющие глаза от вредного для глаз воздействия излучения лампы.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Вода дистиллированная.
2. Цинк азотнокислый шестиводный ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).
3. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ($M_w = 1300000$).
4. Аммиачная вода (25 % раствор).

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы).
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.
3. Весы аналитические.
4. Мешалка магнитная с якорем.
5. рН-метр.
6. Лампа ртутная ДРТ-240.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе выполнения работы осуществляется изготовление растворов солей металлов – водных растворов нитратов цинка. Для этого заданные количества каждого порошкообразного материала взвешиваются на аналитических весах, и каждая навеска растворяется в химическом стакане в 25 мл дистиллированной воде при перемешивании с помощью магнитной мешалки до образования однородного раствора, лишенного каких-либо включений. Необходимо изготовить по 5 растворов с различной концентрацией солей (от 0.1 до 2 масс. %) нитрата цинка.
2. Проводится изготовление раствора поливинилпирролидона в воде. Для этого на аналитических весах производят взвешивание навески 2 г поливинилпирролидона. Навеску растворяют при интенсивном

перемешивании с помощью магнитной мешалки в 200 мл дистиллированной воды.

3. Изготавливают разбавленный раствор аммиачной воды. Отмеряют с помощью пипетки 3 мл концентрированного (25 %) раствора аммиачной воды и добавляют 100 мл дистиллированной воды.
4. Производят смешение растворов солей металлов с раствором поливинилпирролидона, добавляя в каждый стакан с 25 мл раствора соли металла по 20 мл раствора поливинилпирролидона. Растворы тщательно перемешиваются с помощью магнитной мешалки. Общий объем полученной жидкой смеси в каждом стакане должен составлять 45 мл.
5. С помощью пипетки в каждый раствор, содержащий соль металла и поливинилпирролидон, при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, добавляют 0.5 мл разбавленного раствора аммиачной воды.
6. Производят измерения рН полученных растворов.
7. В кварцевые кюветы толщиной 10 мм наливают части полученных смешанных растворов и производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
8. Кюветы с растворами устанавливают на расстоянии 25 см от лампы ДРШ-240 и включают лампу. Продолжительность одной стадии облучения составляет 5 мин.
9. После завершения процесса фотообработки производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
10. Процесс фотообработки повторяют не менее 5 раз. После каждой стадии облучения производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 ÷ 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
11. На основании полученных экспериментальных данных по спектрам поглощения растворов по формуле Таука (3) производят расчет ширины запрещенной зоны наночастиц оксида цинка и строят графики зависимости ширины запрещенной зоны от продолжительности УФ облучения.
12. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализ экспериментальных данных и выводов.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений спектров поглощения растворов и вычислений зависимостей ширины запрещенной зоны и среднего размера наночастиц оксида цинка от продолжительности УФ облучения золь.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие изменения происходят в структуре органических полимеров под действием УФ излучения?
2. Как можно повысить фотостойкость изделия из органического полимерного материала?
3. Как изменяется размер наночастиц, стабилизированных в растворе органическим полимером при его фоторазложении?
4. Какое световое излучение наиболее сильно влияет на структуру и свойства органических полимеров?
5. Как влияет интенсивность излучения на фотодеструкцию органических полимеров?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Исследование термостабильности оптических эпоксидных полимеров и органо-неорганических композитов на их основе

Цель работы: Обучение учащихся навыкам исследования эксплуатационных характеристик оптических эпоксидных полимеров и органо-неорганических композиционных материалов на их основе.

Общая продолжительность выполнения лабораторной работы: 8 часов.

Краткие теоретические сведения

Низкая термостойкость органических полимерных материалов существенно ограничивает их применение во многих практических приложениях. Термическое разложение органических полимеров является сложным физико-химическим процессом, включающим изменения в структуре материала, разделение углеводородных цепей, изменение молекулярного веса полимера, активное взаимодействие с кислородом из окружающей среды.

Стойкость органических полимерных материалов к воздействию высокой температуры зависит как от их химического состава и структуры, так и от состава окружающей среды. В таблицах 1 и 2 приведены данные о температурах плавления некоторых органических полимеров и максимальных температурах их эксплуатации. Из данных таблицы 2 видно, что из наиболее распространенных оптических полимеров наиболее термически стабильным является поликарбонат. Отметим, что еще более устойчивыми к воздействию высоких температур являются силиконовые полимеры, используемые в некоторых оптических приложениях.

Существенное влияние на термостабильность полимеров оказывает состав окружающей газовой атмосферы. Взаимодействие с кислородом воздуха при повышенных температурах ведет к быстрому окислению органических полимеров и существенно снижает максимально возможную температуру их применения в оптических приложениях. При отсутствии прямого контакта с окружающим воздухом термическое разложение полимеров протекает значительно медленнее.

Изменение оптических и спектральных свойств изделий из полимерных материалов может происходить при температурах заметно более низких, чем температура их деформации. Характер изменения свойств полимерного материала при увеличении его температуры может быть сложным. Так, например, согласно литературным данным, изменение веса образца ПММА при становится существенным при его нагревании до 150 °С и при дальнейшем

повышении температуры носит ступенчатый характер. Полное сгорание материала наблюдается при нагревании ПММА до температуры 400 °С.

Несколько повысить температуру эксплуатации полимерного материала можно путем введения в его состав специальных добавок и при использовании композиционных материалов на основе этого полимера. Из литературных данных известно, что введение в состав ПММА высокодисперсных частиц оксида цинка позволяет увеличить температуру эксплуатации материала на ~ 10 ÷ 15°. Термостойкие (температура эксплуатации до 150 ÷ 200 °С и более) композиционные материалы на основе органических полимеров с различными наполнителями (стекловолокно, кварцевый песок и др.) традиционно применяются в оптико-механической промышленности в качестве вспомогательных материалов (втулки, маховички, столики микроскопов, прокладки и т.д.).

Оптические эпоксидные материалы традиционно используются в оптико-механической промышленности в качестве оптических клеев для соединения и закрепления различных оптических элементов. В литературе описано также использование этих полимеров в качестве основы светопоглощающих оптических покрытий и нелинейно-оптических органо-неорганических материалов. Технологическая простота введения неорганических модификаторов на стадии жидкой полимеризующейся композиции определяет широкие возможности разработки и использования композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров.

В данной лабораторной работе обучающиеся проводят синтез и испытания термостабильности органического полимерного материала и нескольких композиционных материалов на его основе.

Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы

Перед выполнением работы учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Эпоксидная смола YD-128 (Kukdo Chemical Co., Ltd; Республика Корея).
2. Джеффамин Д-230 (JEFFAMINE® D-230, Huntsman Corp., Belgium).
3. Высокодисперсный оксидный наполнитель.

Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы).

2. Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650.
3. Весы аналитические.
4. Мешалка магнитная с якорем.
5. Лабораторная электропечь СНОЛ.
6. Микроскоп оптический Leica DM4.

Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе выполнения работы подготавливают навески высокодисперсного неорганического оксидного наполнителя весом 0.1; 0.5; 1.0 и 3.0 г.
2. На втором этапе работы осуществляется изготовление жидкой полимерной композиции – отмеренные объемы эпоксидной смолы (120 мл) смешивают с джеффамином (30 мл) при интенсивном перемешивании в течении 30 минут. Полученную смесь разливают в пластиковые стаканы (5 стаканов в каждый наливается по 30 мл смеси).
3. Производят введение навесок наполнителя в 4 стакана с жидкой полимерной композицией. Тщательно перемешивают полученные смеси, и все стаканы, включая стакан с полимерной композицией без наполнителя, помещают на 24 часа в сушильный шкаф с температурой 70 °С для протекания процесса полимеризации материала.
4. После завершения процесса полимеризации производят извлечение образцов из форм и их взвешивание.
5. Производят исследование морфологии полученных композиционных материалов методом оптической микроскопии, используя оптический микроскоп LEICA DM4.
6. Производят измерение спектральных свойств полученных композиционных материалов на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650.
7. Производят термообработку образцов в лабораторной печи СНОЛ при температурах 100 °С; 150 °С и 200 °С. После каждой термообработки производят взвешивание образцов и измерение их спектров поглощения на приборе Perkin-Elmer Lambda 650.
8. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализа экспериментальных данных и выводов.

Требования к содержанию отчета

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде. Отчет должен содержать:

1. Титульный лист с указанием названия лабораторной работы, ФИО обучающегося, ФИО преподавателя, даты выполнения лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании.
5. Результаты измерений спектров поглощения эпоксидного полимера и полученных на его основе композиционных материалов.
6. Графическое представление результатов.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Как влияет введение неорганических наполнителей на термическую устойчивость органических полимеров?
2. До какой температуры можно нагревать оптические элементы, изготовленные из ПММА?
3. Для изготовления каких деталей в оптико-механической промышленности используются термостойкие композиты на основе органических полимеров?
4. Как влияет газовая атмосфера на термическую стабильность органических полимеров?
5. Как можно увеличить термическую стабильность материалов на основе органических полимеров?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Евстропьев, С.К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов: учебное пособие / С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров. – СПб.: Изд-во Университета ИТМО, 2018. – 84 с.
- 2 Никоноров, Н.В. Оптическое материаловедение: методы исследования оптических материалов. [Электронный ресурс] / Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов, С.Н. Жуков. – Электрон. дан. – СПб.: НИУ ИТМО, 2008. — 158 с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/40783> — Загл. с экрана.
- 3 Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
- 4 Мошников, В.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: учебное пособие. Под ред. Шиловой О.А. / В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шиловую – СПб.: Лань, 2013. – 304 с.
- 5 Мартинкевич, А.А. Пигменты для современных лакокрасочных материалов: учеб.-метод. пособие / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2014. – 130 с.
- 6 Киселев, В.М., Светопоглощающие композиционные покрытия на основе оксидных полых микросфер и сульфида свинца / В.М. Киселев, А.А. Бурчинов, В.М. Волынкин, С.К. Евстропьев, А.В. Матвеев // Оптический журнал. – 2015, №12. – С. 60-64.
- 7 Евстропьев, С.К. Фотодеструкция поливинилпирролидона в водных растворах нитратов металлов / С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, А.С. Саратовский // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т.128, вып.11. – С. 1740-1746.
- 8 Sultanova, N.G. Characterization of optical properties of optical polymers / N.G. Sultanova, S.N. Kasarova, I.D. Nikolov // Optical and Quantum Electronics. – 2013. - V.45. - P. 221-232. DOI: 10.1007/S11082-012-9616-6
- 9 Справочник конструктора оптико-механических приборов. Под ред. М.Я. Кругера и др. - Л.: Машиностроение, 1968 – 760 с.

Никоноров Николай Валентинович
Евстропьев Сергей Константинович

**Оптические полимерные материалы и
органо-неорганические композиты: Лабораторный
практикум**

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, литер А