
УДК 535; 537

СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И ДРЕЙФОВОМ ВНЕДРЕНИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕР В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

**¹А. О. Рыбалтовский, ²В. М. Бузник, ¹Ю. С. Заворотный,
³Н. В. Минаев*, ^{3,4}П. С. Тимашев, ³С. Н. Чурбанов,
^{3,5}В. Н. Баграташвили**

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, Москва, Россия

*²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ,
Москва, Россия*

*³Институт фотонных технологий (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника») РАН,
Москва, Россия*

*⁴Институт регенеративной медицины Первого Московского государственного
медицинского университета им. И. М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия*

⁵Химический факультет МГУ, Москва, Россия

*minaevn@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2017 г.

Предложен и реализован новый подход к формированию пленочных нанокомпозитов, основанный на объединении стадии синтеза наночастиц методом импульсной лазерной абляции в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода и стадии формирования нанокомпозита методом ускоренного дрейфового внедрения наночастиц в СК-СО₂ в одном реакторе и в едином технологическом процессе. Получены и охарактеризованы фотолюминесцентные пленочные нанокомпозиты на основе пористого сополимера политетрафторэтилена-винилиденфторида и наночастиц рубина. Результаты анализа сформированных пленочных нанокомпозитов с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что размеры частиц рубина, внедренных в матрицу полимера, достигают сотен нанометров. Полученные пленочные композиты в дальнейшем были подвергнуты горячему прессованию при давлении 20 МПа и температуре 160 °C, что позволило существенно улучшить их механическую прочность и прозрачность.

Ключевые слова: пленочные нанокомпозиты, дрейфовое внедрение в СКФ, лазерная абляция, нанорубины, пористый сополимер.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты (многокомпонентные твердые материалы, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов находится в нанометровом диапазоне) все более широко востребованы промышленностью, медициной, наукой [1–10]. Наиболее широким классом нанокомпозитов являются полимерные нанокомпозиты [2–8, 10–16], в которых полимерная матрица и наполнитель нанометровых размеров связаны друг с другом слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В качестве матрицы применяют самые различные полимеры (полипропилен,

полистирол, полиамид, нейлон и др.), а в качестве нанокомпонентов выступают оксидные, металлические, полупроводниковые частицы, углеродные наноматериалы (нанотрубки, наностенки, нановолокна) и др. Созданные на основе этих компонентов композиты отличаются от обычных полимерных материалов большей ударопрочностью, износостойкостью, хорошим сопротивлением химическим воздействиям и некоторыми другими функциональными свойствами.

Методы получения полимерных нанокомпозитов весьма разнообразны [1–10] и продолжают интенсивно развиваться. В настоящей работе для синтеза пленочных полимерных нанокомпозитов предлагается совмещение сверхкритических (СК) флюидных и лазерных технологий. Синтез полимерных нанокомпозитов с помощью СК флюидов (СКФ) осуществлен в ряде работ [17–22]. В частности, в наших работах [18–22] формирование люминесцирующих дисперсных полимеров на основе политетрафторэтилена и полиэтилена низкой плотности проведено с использованием эффектов дрейфового (гравитационного) и диффузионного внедрения полупроводниковых люминесцирующих наночастиц (CdSe, Si) в полимеры в среде СК-СО₂, что стало возможным благодаря уникальным транспортным свойствам, в частности, благодаря относительно малой вязкости СКФ. Отдельные стадии механизма формирования композитных материалов таким способом достаточно подробно обсуждались в [18, 22].

Одним из наиболее эффективных современных подходов к получению наночастиц самых различных материалов является импульсная лазерная аблация в жидкости [23–26]. Если жидкость заменить на СКФ, то появляется возможность варьирования плотности среды при аблации и, как следствие, дополнительного управления параметрами получаемых наночастиц. Процессы синтеза наночастиц при лазерной аблации материалов в СКФ были успешно проведены в работах [27–30].

Объединение стадии синтеза наночастиц (импульсная лазерная аблация) и стадии формирования нанокомпозита (ускоренное дрейфовое внедрение наночастиц в СКФ) в одном СКФ реакторе и в едином технологическом процессе выглядит вполне естественным. Для осуществления такого процесса мы выбрали недавно разработанную высокопористую полимерную композицию на базе сополимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) [31, 32]; в качестве мишени (источника наночастиц) использовали объемные кристаллы рубина, что позволяло в результате лазерной аблации получать в СКФ реакторе нанорубин как удобные тестовые фотolumинесцентные наночастицы. Отметим, что создание новых полимерных композитных материалов на основе люминесцирующих наночастиц весьма актуально: они могут использоваться в виде маркеров в биоимиджинге, в проточной цитофлуориметрии [33, 34], в составе конвертеров солнечного излучения для развивающейся стратегии «полезное солнце» [35, 36], в качестве визуализаторов УФ излучения в лазерной физике [34], в фотовольтаике [37] и др.

В настоящей работе использована также технология термопрессования, которая позволяет получать из непрозрачных пористых материалов сплошные пленки, обладающие достаточно хорошей оптической прозрачностью благодаря устранению крупных пор в объеме образца.

Материалы и методы

Для формирования люминесцентных нанокомпозитов так же, как и в работе [32], мы использовали образцы волокнистого сополимера Ф-42 (тетрафторэтилен-85 % + винилиденфтогид-15 %) [31] в виде пористых пленок белого цвета

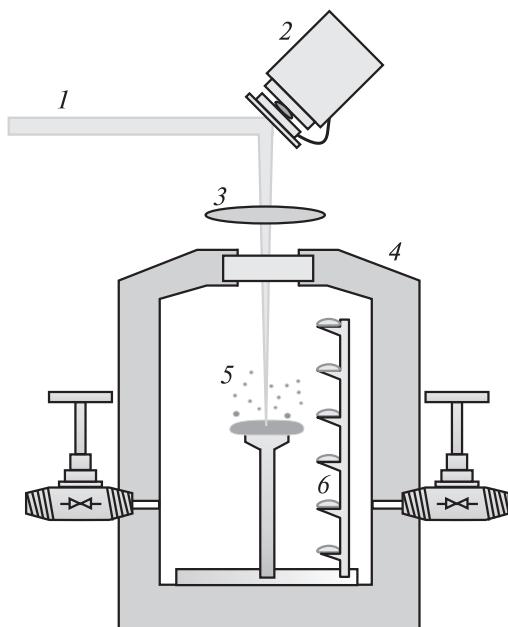


Рис. 1. Схема установки для получения наночастиц рубина методом лазерной аблации мишени в среде СК-СО₂ с одновременным внедрением этих частиц в пористую матрицу полимерного материала Ф-42:

1 — излучение импульсного лазера с длиной волны 532 нм; 2 — однозеркальный гальваносканер; 3 — длиннофокусный объектив; 4 — реактор высокого давления с оптическим портом для излучения; 5 — аблируемая мишень; 6 — вертикальный держатель пористых образцов

размером 1 × 1 см и толщиной 2—3 мм. Полученные образцы состоят из переплетенных волокон, имеющих средний диаметр ~150 мкм, благодаря чему создается определенная пористость материала с диапазоном размеров пор от 0,1 до 100 мкм [31, 32].

В качестве исходного материала для получения фотолюминесцирующих наночастиц рубина методом лазерной аблации использовали образцы рубина в виде цилиндров диаметром 1 см и толщиной 0,5 см, полученные из лазерных кристаллов Cr³⁺/Al₂O₃ с концентрацией ионов Cr³⁺ ~0,08 ат. %.

Для получения пленочных нанокомпозитов был применен разработанный нами подход, согласно которому наночастицы синтезировались в процессе импульсной лазерной аблации мишени из кристалла рубина в среде СК-СО₂ с одновременным их переносом в пористую полимерную матрицу. Для реализации этого процесса использовали реактор высокого давления из нержавеющей стали с встроенными в его корпус окнами из лейкосапфира [30] (рис. 1). Лазерное излучение заводили в реактор высокого давления через окно, расположенное в верхней части камеры; оно попадало на мишень из кристаллического рубина, которую располагали в средней (по высоте) части ее корпуса.

Аблируемую мишень располагали напротив другого окна (в боковой стенке корпуса реактора высокого давления, на рисунке не показано), через которое проводилось визуальное наблюдение за процессом аблации. Процесс аблации проводили при 45 °С и давлении СК-СО₂ 20 МПа, что соответствует его плотности 0,8 г/см³. Одновременно в объеме реактора размещали вертикальный держатель для образцов пленок из пористого сополимера, на котором было закреплено

6 образцов на разной высоте, на расстоянии 1 см друг от друга (рис. 1). Такое взаимное расположение мишени и держателя в корпусе реактора позволяло осуществлять определенную сепарацию получаемых частиц по размерам.

Абляцию мишени проводили с помощью импульсно-периодического лазера LS-2138TF (Беларусь) на длине волны 532 нм и с длительностью импульса 15 нс. Энергию лазерного импульса в процессе эксперимента изменяли в пределах 50–75 мДж, частота следования импульсов составляла 20 Гц. Процесс облучения занимал 30 минут. Диаметр перетяжки в фокусе используемой длиннофокусной линзы составлял около 100–150 мкм. В процессе абляции осуществляли сканирование луча по поверхности образца со скоростью ~5 мм/с по прямоугольной траектории.

Полученные пористые пленочные композиты с внедренными наночастицами рубина подвергали процессу термопрессования при давлении 70 кг/см² и температурах 120–160 °С. В результате они приобретали относительно хорошую оптическую прозрачность и улучшали свои механические свойства (возрастала их прочность и гибкость). Измерения коэффициента пропускания в прессованных пленках с наночастицами в диапазоне от 400 до 800 нм показали его изменение в диапазоне от 0,3 до 0,6 соответственно. Это свидетельствует, в первую очередь, о резком падении коэффициента рассеяния полученных образцов по сравнению с исходными непрессованными пленками.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) от полученных пленочных образцов регистрировали с помощью спектрометра USB4000 («Ocean Optics», США) при возбуждении люминесценции полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм (KLM-405-200, Sintec Optronics Technology PTE Ltd, Сингапур), излучение которого направляли на образец. Изображение локальной области зондируемого образца передавали на торец волоконного световода с сердцевиной 600 мкм с помощью короткофокусной линзы с увеличением 1, другой торец световода помещался непосредственно перед входной щелью спектрометра. Ширина щели и дисперсия дифракционной решетки спектрометра позволяли производить измерения со спектральным разрешением не хуже 1,3 нм.

Изображения пленок были получены с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom ProX («Phenom-World BV», Нидерланды). Исследуемые образцы помещали на стандартные полудюймовые металлические подложки фирмы «Agar Scientific» и закрепляли на них с помощью проводящей углеродной липкой ленты или графитовой суспензии. Для получения изображений с наибольшим контрастом использовали держатель Charge Reduction Sample Holder, предназначенный для работы с заряжающимися образцами, при остаточном давлении в измерительном отсеке с образцом от 10 до 30 Па. Измерения проводили при использовании ускоряющих напряжений 5, 10 и 15 кВ; величина тока задавалась автоматически с применением двух режимов — оптимального для получения изображения («Imaging») и режима пониженного тока («Low»). В процессе измерения были получены высококонтрастные электронные фотографии с увеличением до 1500 раз, на которых была отчетливо видна волокнистая структура образцов.

Для анализа элементного состава использовали систему энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDAX), интегрированную в модуль получения изображений. Ускоряющее напряжение для работы системы составляло 15 кВ. Для анализа результатов применяли программное обеспечение Element Identification (EID), позволяющее определять состав образца как в конкретной точке, так и по

плоскости, ограниченной прямоугольным контуром. Результаты анализа были представлены в структурированном виде, отображающем весовую или атомарную концентрацию конкретных элементов и достоверность их определения. Для используемых материалов можно было уверенно идентифицировать изображения с частицами рубина размером от 100 нм и выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный нами подход к получению пленочных нанокомпозитов, включающий синтез наночастиц рубина методом импульсной лазерной абляции в СК-СО₂ с одновременным их инкапсулированием в этой же среде в матрицу пористого сополимера, позволяет практически в одном процессе получить новый нанокомпозитный фотолюминесцирующий материал.

На рис. 2 представлены СЭМ фотографии двух образцов пористых пленок сополимера после внедрения в них наночастиц рубина в результате лазерной абляции материала мишени из кристаллического рубина. Один из образцов (рис. 2 a) располагался практически напротив облучаемой мишени, а другой находился на дне камеры (рис. 2 b) во время процесса абляции.

На первой фотографии видны наночастицы в виде ярких светлых точек сферической формы и размером в несколько сотен нанометров, а на второй, кроме таких же точек, наблюдаются крупные образования в виде агрегатов размером в несколько микрометров и более.

На рис. 3 представлена фотография прессованного образца с наночастицами рубина. Никаких существенных макроизменений поверхности такого образца по сравнению с чистыми (не содержащими наночастиц) пленками [32] в данном случае не обнаружено. Тем не менее, на поверхности наблюдаются одиночные микро- и субмикрочастицы, закрепленные на поверхности пленки. На электронной фотографии поперечного среза пленки (рис. 3 b), выполненного с помощью

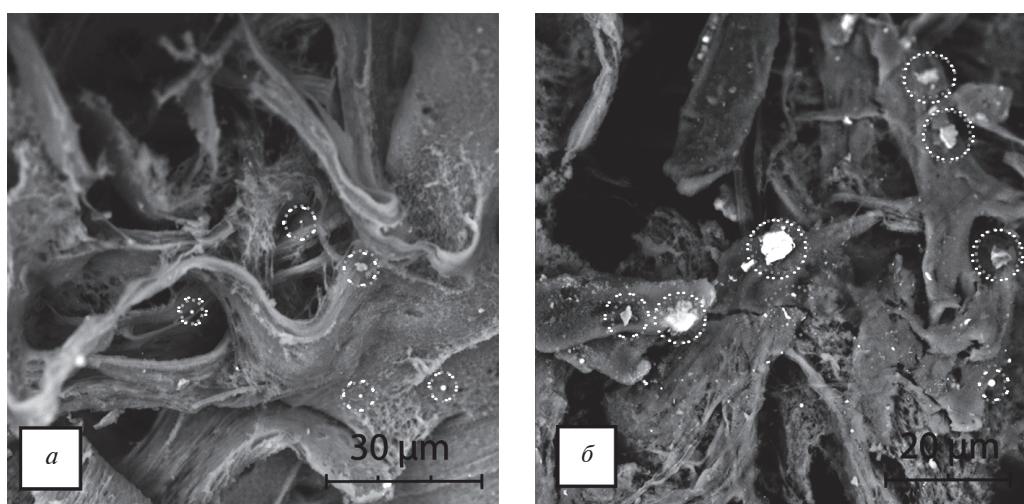


Рис. 2. Фотографии (СЭМ) непрессованного образца с наночастицами рубина:
 a — образец находился во время абляции на уровне мишени; b — образец находился во время абляции на дне камеры. Пунктирными кружками выделены области, в которых наиболее явно видны наночастицы рубина и более крупные образования

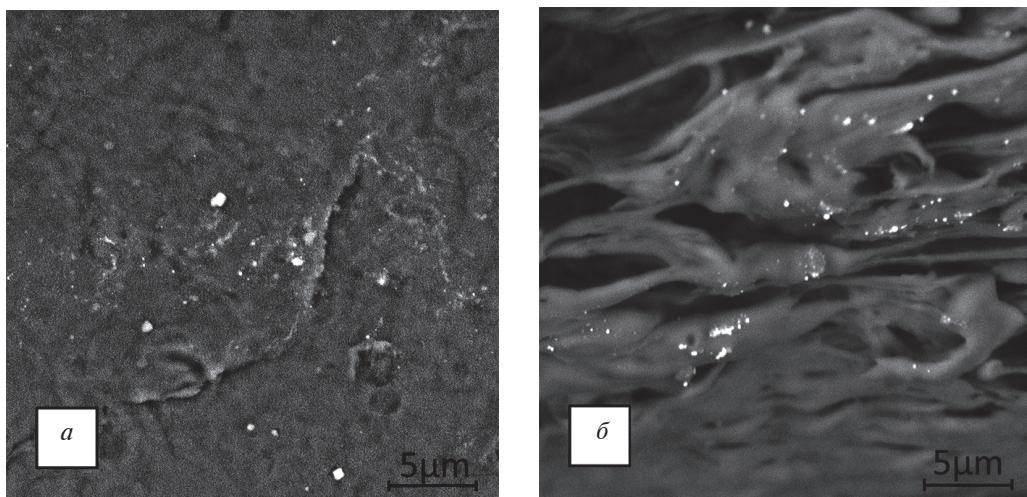


Рис. 3. Фотографии (СЭМ):
a — поверхности прессованного образца с наночастицами рубина; *б* — среза пленки

алмазного ножа на ультрамикротоме Leica EM UC7 («Leica Microsystems», Wetzlar, Германия), можно различить наночастицы рубина, находящиеся в объеме матрицы. Это свидетельствует о том, что транспортные свойства среды СКФ позволяют доставить сформированные в процессе аблации наночастицы во весь объем исходной пористой пленки.

Достоверность наблюдаемых светлых точек на СЭМ изображениях, представленных на рис. 2 и 3, наночастицам рубина ($\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$) подтверждалась наличием алюминия в данных областях по результатам элементного анализа (EDAX). Среднее содержание алюминия, измеренное в трех разных точках, составляло для этих образцов ~10 ат. %. Учитывая геометрию расположения образцов относительно аблируемой мишени (рис. 1), можно полагать, что во втором случае (при расположении пленки на дне камеры), кроме самих наночастиц, на пористую пленку осаждаются и более крупные образования, соответствующие агрегатам из наночастиц или фрагментам кристалла микронного масштаба, отколившимся от мишени во время аблации. В условиях гравитационной седиментации такие крупные образования будут наблюдаться на пленках, расположенных ниже мишени, где они будут осаждаться в первую очередь [30]. Действительно, наличие таких образований в нашем случае просматривается только в последних двух образцах, расположенных ближе всего ко дну камеры. Во всех остальных случаях внутри объема наблюдались только сферические частицы значительно меньших размеров.

Таким образом, мы имеем возможность осуществлять некоторую сепарацию частиц по размерам в данных образцах. Заметим, что на процессы распределения «легких» наночастиц в пористых пленках, расположенных на разной высоте относительно аблируемой мишени, могут также влиять и возникающие конвективные возмущения в среде СК- CO_2 во время действия лазерных импульсов. В целом, как следует из всех результатов, полученных с помощью СЭМ, частицы рубина после прессования оказываются в основном захваченными во внутренних областях полимерной пленки. Этот факт подтверждается анализом фотографий СЭМ поверхности прессованного композита (рис. 3*a*) и поперечных срезов пленки (рис. 3*б*).

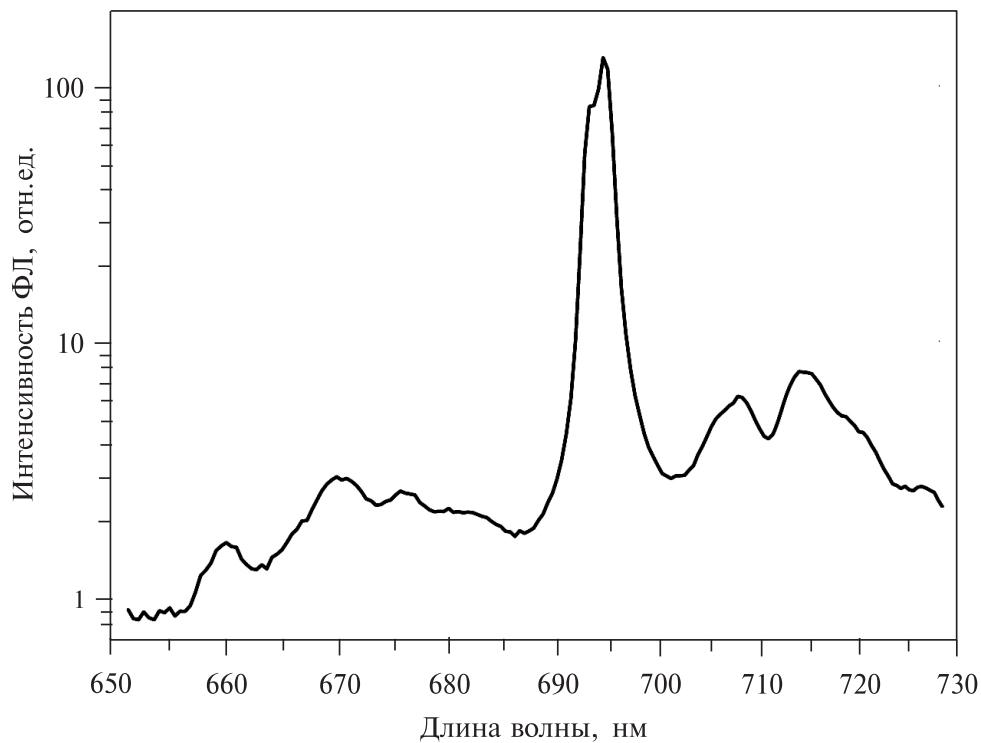


Рис. 4. Спектры ФЛ пленок после горячего прессования при 160 °C с наночастицами рубина, полученными одностадийным методом

При этом нужно учитывать, что возможности используемого прибора для этих целей не позволяют обнаруживать наночастицы в матрице данного полимера на глубине выше нескольких десятков нанометров и размером меньше 100 нм.

На рис. 4 изображены спектры ФЛ для композитной пленки с наночастицами, прошедшей дополнительную стадию термопрессования, полученные при возбуждении с помощью непрерывного лазера на 405 нм. Наблюдаемый спектр полностью соответствует спектру кристаллического рубина с полосами ФЛ (линии R1 и R2 [38, 39] при 693–694 нм). В отличие от полимерных композитов на основе люминесцирующих наночастиц кремния [19, 20, 32], варьирование лазерной мощности в широких пределах от 0,3 до 6,0 Вт/см² и изменение длительности воздействия излучения не вызывают изменения люминесцентных характеристик для указанных образцов. Люминесцентные свойства полученных композитов остаются также без изменения и для образцов, хранившихся на воздухе в течение нескольких месяцев.

Такое совпадение спектральных характеристик полученных композитов с характеристиками кристаллического рубина позволяет утверждать, что формируемые в процессе лазерной абляции мишени в среде СК-СО₂ квазисферические частицы имеют структуру корунда (α -Al₂O₃) (см. также [40, 41]). Согласно [42] в таких условиях при размерах частиц выше 23 нм формируется термодинамически устойчивая фаза α -Al₂O₃. Это соответствует представленным данным на рис. 4 и результатам работы [43], где сообщалось о наблюдении конусообразных частиц также большого размера. К сожалению, как в нашем случае, так и в работе [44], возможности регистрирующей системы СЭМ не позволяют заметить частицы

меньших размеров, но в совокупности с представленными результатами по люминесцентной спектроскопии дают основание делать заключение о преимущественном формировании в этих случаях фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и отсутствии неравновесной γ -фазы, которая характерна для частиц размером меньше 10 нм [40, 43]. Последние имеют резко отличающийся спектр люминесценции [44]. Строго говоря, наблюдаемые нами частицы размером от 100 мкм и выше относятся уже к пограничной междуnano- и субмикронными областями размеров. Как показано в [45], наночастицы рубина могут использоваться в медицине для биоимиджинга, а содержащие их композитные пленки представляют интерес в качестве удобных конвертеров УФ излучения в красное излучение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен и реализован новый подход к формированию пленочных нанокомпозитов, основанный на объединении стадии синтеза наночастиц методом импульсной лазерной абляции в сверхкритическом диоксиде углерода и стадии формирования нанокомпозита методом ускоренного дрейфового внедрения наночастиц в СК-СО₂ в одном реакторе и в едином технологическом процессе. Получены и охарактеризованы фотолюминесцентные пленочные нанокомпозиты на основе пористого сополимера политетрафторэтилена-венилиденфторида и наночастиц рубина. Результаты анализа сформированных пленочных нанокомпозитов с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что размеры частиц рубина, внедренных в матрицу полимера, достигают сотен нанометров, и потому часть из них может быть отнесена к объектам субмикронного масштаба. Последующее горячее прессование при 20 МПа и 160 °С позволило существенно улучшить механическую прочность и прозрачность полученных пленочных композитов. Разработанный подход может быть с успехом распространен на создание других типов пленочных и дисперсионных композитных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.В. Хайдукова за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-33-00017 П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ajayan P.M., Schadle L.S., Braun P.V. Nanocomposite science and technology.* John Wiley & Sons, 2006.
2. *Koo J.H. Polymer nanocomposites.* McGraw-Hill Professional Pub., 2006.
3. *Mai Y.W., Yu Z.Z. Polymer nanocomposites.* Woodhead publishing, 2006.
4. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. J. of composite materials.* 2006. Vol. 40. No. 17. P. 1511.
5. *Polymer nanocomposites handbook / Ed. by R.K. Gupta, E. Kennel, K.J. Kim.* CRC press, 2009.
6. *Physical properties and applications of polymer nanocomposites / Ed. by S.C. Tjong, Y.W. Mai.* Elsevier, 2010.
7. *Rhim J.W., Park H.M., Ha C.S. Progress in Polymer Science.* 2013. Vol. 38. No. 10. P. 1629.
8. *Zare Y. Waste management.* 2013. Vol. 33. No. 3. P. 598.
9. *Hedayati M.K., Faupel F., Elbahri M. Materials.* 2014. Vol. 7. No. 2. P. 1221.

10. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-В. Май, Ж.-Ж. Ио. М.: Техносфера, 2011.
11. *Pina S., Oliveira J.M., Reis R.L.* Adv. Materials. 2015. Vol. 27. No. 7. P. 1143.
12. *Rhim J.W., Park H.M., Ha C.S.* Progress in Polymer Science. 2013. Vol. 38. No. 10. P. 1629.
13. *Chee W.K., Lim H.N., Huang N.M., Harrison I.* RSC Advances. 2015. Vol. 5. No. 83. P. 68014.
14. *Mittal V.* Macromolecular Materials and Engineering. 2014. Vol. 299. No. 8. P. 906.
15. *Yang C., Wei H., Guan L., Guo J., Wang Y., Yan X., Guo Z.* J. of Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3. No. 29. P. 14929.
16. *Karatrantos A., Clarke N., Kröger M.* Polymer Reviews. 2016. Vol. 56. No. 3. P. 385.
17. *Tomasko D.L., Han X., Liu D., Gao W.* Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2003. Vol. 7. No. 4. P. 407.
18. *Багратишили В.Н., Вакштейн М.С., Заворотный Ю.С., Кротова Л.И., Маняшин А.О., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Тараксина И.И., Тимашев П.С.* Перспективные материалы. 2010. № 2. С. 39.
19. *Багратишили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Колташев В.В., Кононов Н.Н., Крутиков А.А., Рыбалтовский А.О., Фетисов Г.В.* СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 79.
20. *Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Свиридов А.П., Фекличев Е.Д., Ищенко А.А., Багратишили В.Н.* Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9–10. С. 102.
21. *Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В., Попов В.К., Рубашная Д.С., Тимашев П.С.* СКФ-ТП. 2015. Т. 9. № 4. С. 1.
22. *Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybalтовskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotny Yu.S., Howdle S.M.* Green Chemistry. 2011. Vol. 3. No. 10. P. 2696.
23. *Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A.* Appl. Phys. A: Materials Science and Processing. 2004. Vol. 79. No. 4. P. 1127.
24. *Yang G.W.* Progress in Materials Science. 2007. Vol. 52. No. 4. P. 648.
25. *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials* / Ed. by G. Yang. CRC Press, 2012.
26. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W.* Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22. No. 7. P. 1333.
27. *Saitow K.-I., Yamamura T., Minami T.* J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 18340.
28. *Machmudah S., Kuwahara Y., Sasaki M., Goto M.* J. of Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 60. P. 63.
29. *Wei S., Saitow K.* Rev. Scientific Instruments. 2012. Vol. 83. P. 73110.
30. *Минаев Н.В., Аракчеев В.Г., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Багратишили В.Н.* СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 3. С. 55.
31. *Бузник В.М., Вольфович Ю.М., Грязнов В.И., Дворецкая О.В., Смульская М.А., Сосенкин В.Е., Тимашев П.С., Иванов В.К., Фомкин А.А., Юрков Г.Ю.* Перспективные материалы. 2015. № 9. С. 59.
32. *Рыбалтовский А.О., Бузник В.М., Заворотный Ю.С., Тимашев П.С., Чурбанов С.Н., Багратишили В.Н.* СКФ-ТП. 2014. Т. 12. № 3. С. 1.
33. *Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H.* Materials. 2010. Vol. 3. P. 2260.
34. *He Y., Fan C., Lee P.H.* Nano Today. 2010. Vol. 5. P. 282.
35. *Храмов Р.Н., Сантарова И.М., Фахранурова Л.И.* Биофизика. 2010. Т. 55. № 3. С. 507.
36. *Ганеев А.Б., Фахранурова Л.И., Паскевич С.И., Манохин А.А., Гудков С.В., Симонова Н.Б., Вакштейн М.С., Храмов Р.Н.* Технологии живых систем. 2012. Т. 9. № 6. С. 6.
37. *Semonin O.E., Luther J.M., Beard M.C.* Materials Today. 2012. Vol. 15. No. 11. P. 508.
38. *Maiman T.* Nature. 1960. Vol. 187. P. 493.
39. *Зельто О.* Принципы лазеров. М.: Мир, 1990.
40. *Lam J., Amans D., Chaput F., Dioul M., Ledoux G., Mary N., Masenelli-Verbot K., Motto-Ros V., Dujardin C.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 963.
41. *Sajti C.L., Sattari R., Chichkov B.N., Barcikowski S.J.* Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 2421.
42. *Kumar B., Thareja R.K.* Phys. Stat. Sol. C. 2010. Vol. 75. No. 5. P. 1409.
43. *Baranov M.S., Bardina A.A., Savelyev A.G., Khramov V.N., Khaydukov E.V.* Proc. of SPIE. 2016. Vol. 9917. P. 99171D.
44. *Kulinkin A.B., Feofilov S.P., Zakharcheniya R.I.* Phys. Solid State. 2000. Vol. 42. No. 5. P. 835.
45. *Edmonds A.E., Sobhan A., Sreenivasan V., Grebenik E., Rabeau J., Goldys E., Zvyagin A.* Particle and Particle Systems Characterization. 2013. Vol. 30. No. 6. P. 506.

**SYNTHESIS OF FILM NANOCOMPOSITES BY LASER ABLATION
AND DRIFT EMBEDDING OF NANOPARTICLES INTO POLYMER
IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

**¹A.O. Rybaltovskii, ²V.M. Buznik, ¹Yu.S. Zavorotny, ³N.V. Minaev,
^{3,4}P.S. Timashev, ³S.N. Churbanov, ^{3,5}V.N. Bagratashvili**

¹*Lomonosov Moscow State University, Scientific Research Institute of Nuclear Physics, Moscow,
Russia*

²*Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials GNC, Moscow, Russia*

³*Institute of Photonic Technologies (FSRC «Crystallography and Photonics») RAS, Moscow, Russia*

⁴*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, Moscow, Russia*

⁵*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

A new approach to the formation of film nanocomposites was proposed and realized based on the combination of two stages: nanoparticle synthesis by pulsed laser ablation in supercritical (SC) carbon dioxide and formation of the nanocomposite using the accelerated drift embedding of nanoparticles in SC-CO₂ in one reactor and in a single technological process. Photoluminescent film nanocomposites based on a porous polytetrafluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer and ruby nanoparticles were obtained and characterized. Scanning electron microscopy data showed that the size of the ruby particles embedded into the polymer matrix reached hundreds of nanometers. The subsequent hot pressing of film nanocomposites at 20 MPa and 160°C significantly improved their transparency and mechanical strength.

Key words: film nanocomposites, drifted embedding in SCF, laser ablation, nanorubines, porous copolymer.
