

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, С.Є. Троценко, В.С. Токарєв
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ПОЛІМЕРНІ НАНОЧАСТИНКИ ТИПУ "ЯДРО-ОБОЛОНКА" ТА МІЖФАЗНІ РЕАКЦІЇ З ЇХ УЧАСТЮ

© Шевчук О.М., Токарєв В.С., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., 2008

Постадійною латексною кополімеризацією отримано полімерні наночастинки типу "ядро-оболонка", оболонка яких містить різні функціональні групи (карбоксильні, спиртові, амідні) та досліджено їх колоїдно-хімічні властивості. Вивчено особливості міжфазних реакцій за участі поверхнево іммобілізованих функціональних груп полімерних наносфер та фактори, що впливають на їх перебіг.

"Core-shell" polymeric nanoparticles with the shell containing various functional fragments have been synthesized via step-by-step latex copolymerization and their colloidal-chemical properties have been studied. The features of interfacial reactions with the participation of functional groups immobilized on the surface of polymer nanoparticles as well as the factors influenced them have been investigated.

Постановка проблеми. Значна більшість сучасних технологій у різних галузях, зокрема електроніка, охорона здоров'я, процеси розділення і формування покриттів, можуть бути значно покращеними за умови здатності керувати структурою матеріалів на нанометричному рівні [1]. Крім того, унікальні властивості нанорозмірних матеріалів можуть викликати створення цілком нових технологій. Причому найбільш зручними об'єктами для дослідження є колоїдні частинки сферичної форми. По-перше, теоретичне оброблення гетерогенних систем доволі часто використовує сферичну симетрію. Більшість теоретичних моделей, що мають справу з колоїдними частинками і взаємодіями між ними, переважно ґрунтується на їх сферичній формі. По-друге, сфера є найпростішою формою, яку колоїдна частинка легко набуває під час утворення зародків чи вирощування кристалів, керуючись зменшенням поверхневої енергії. Тому полімерні наночастинки типу "ядро-оболонка" (НЧ) з функціоналізованою поверхнею є надзвичайно цікавими об'єктами для створення впорядкованих 2D і 3D структур за рахунок взаємодії іммобілізованих на їх поверхні функціональних груп.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як відомо, просте змішування латексних частинок з полімерною матрицею не забезпечує створення композитів з постійною міжчастинковою відстанню [2]. Крім того, під час прогрівання за підвищених температур частинки збільшуються в розмірі за рахунок коалесценції або Оствальдівського "дозрівання" [3]. Унаслідок цього різко зростає полідисперсність латексних частинок. Щоб уникнути цих недоліків, необхідно виконати дві умови. По-перше, матричний полімер повинен працювати як еластичний бар'єр, щоб запобігти коалесценції частинок. По-друге, міжчастинкова відстань в композиті повинна залишатись постійною, щоб уникнути появи градієнтів тиску під час старіння. Якщо перша умова може бути реалізована за рахунок використання певного матричного полімеру, то вирішення другої вимагає нетрадиційних підходів. Один з підходів полягає в спонтанному впорядкуванні латексних частинок в рідкі колоїдні кристали за рахунок балансу сил притягання-відштовхування між частинками. Після цього такі рідкі кристали отверджуються в результаті хімічних реакцій з неорганічними добавками, або реакцій полімеризації мономерів, введених в рідку фазу [4, 5]. Також відомий метод одержання впорядкованих 3D структур полімерних функціоналізованих частинок на основі латексів "ядро-оболонка", в яких полімер "ядра" відрізняється від полімеру оболонки за природою та температурою склування [6]. У наших попередніх роботах було описано розроблений на кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка" метод синтезу латексів "ядро-оболонка" [7]. Суть методу полягає в хімічній модифікації поверхні частинок латексу ядра пероксидвмісним поверхнево-активним кополімером (ПК), який під час формування оболонки слугує макроініціатором і забезпечує локалізацію реакцій ініціювання і росту ланцюгів полімеру оболонки на поверхні частинок ядра.

Мета роботи – дослідити процеси одержання НЧ типу “ядро-оболонка”, поверхня яких містила б різні функціональні групи (карбоксильні, спиртові, амідні) та міжфазні реакції за участі поверхневих функціональних груп.

Латекси з морфологією частинок “ядро-оболонка” були синтезовані у три стадії:

1) формування латексу “ядра”. Як “ядро” використовувались латекси на основі кополімерів метилметакрилату (ММА), акрилової кислоти (АК) та дівінілбензолу (ДВБ), синтезовані методом емульсійної полімеризації в присутності аніонактивного емульгатора – DOWFAX 2EP і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як ініціатора за температури 343 К [8];

2) іммобілізація поліреакційоздатного пероксидвмісного кополімеру (ПК) на поверхню частинок латексу “ядра” [8]. Для такої модифікації латексних частинок використовувався кополімер пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з малеїновим ангідридом (51 : 49 % мол.). Присутність на поверхні латексних частинок шару хімічно зв’язаного ПК підтверджена результатами комплексного термічного аналізу зразків модифікованих латексів, висаджених в метанол, який є хорошим розчинником для ПК (рис. 1);

3) формування полімерної функціоналізованої оболонки на поверхні латексних частинок шляхом прищепленої кополімеризації стиролу (Ст) з функціональними мономерами, ініційованої з поверхні латексних частинок за рахунок окисно-відновного розкладу пероксидних груп попередньо іммобілізованого ПК в присутності залізо-трилонового комплексу та ронгаліту як відновника за температури $T = 323$ К. Як функціональні мономери використовувались аліловий спирт (АлСп), метакрилова кислота (МАК), акриламід (АА).

Внаслідок цього були отримані латекси з доволі високим сухим залишком і стійкістю до дії електроліту. Розмір латексних частинок практично не відрізняється від теоретично розрахованого (~200 нм), що може свідчити про відсутність процесів агломерації частинок в процесі синтезу та про стабільність синтезованих латексів. Склад та колоїдно-хімічні властивості латексів “ядро-оболонка” наведені в табл. 1.

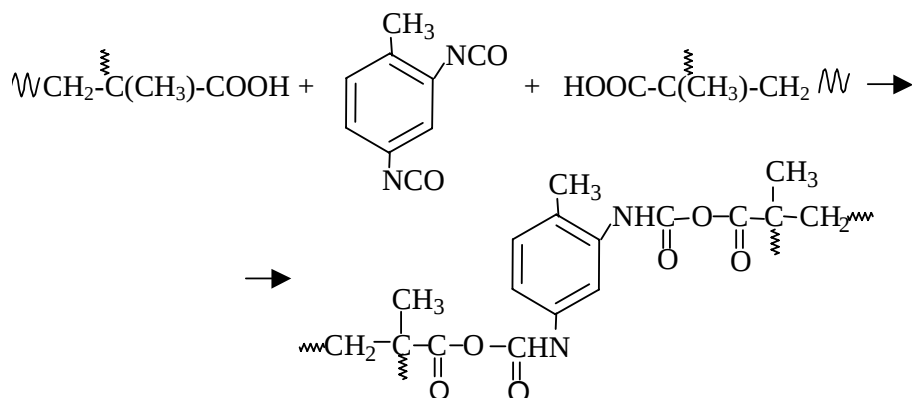
Таблиця 1

**Склад та деякі колоїдно-хімічні характеристики латексів “ядро-оболонка”
(співвідношення ядро:оболонка =1:6)**

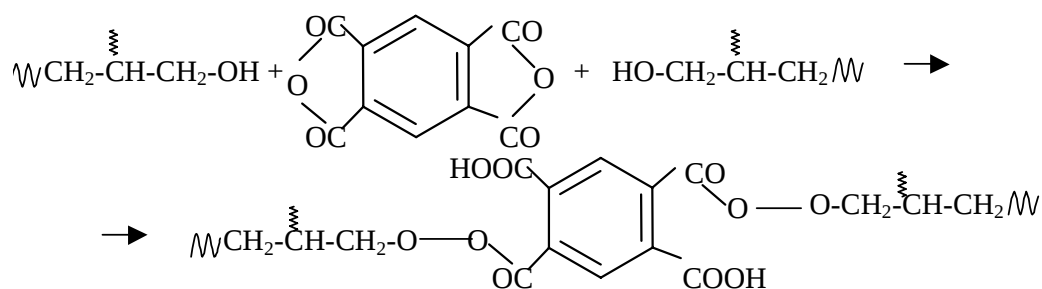
	Співвідношення мономерів оболонки, %	с.з.,%	pH	Дчаст., нм	Поверхн. натяг., мН/м	ППК, ммоль/л
1	полі(Ст-ко-МАК) (95:5)	8,7	5,2	210	49,3	55
2	полі(Ст-ко-АлСп) (90:10)	8,2	5,6	200	59,2	90
3	полі(Ст-ко-АА) (90:10)	8,4	4,7	210	56,8	120

Було проведено дослідження міжфазних реакцій за участю іммобілізованих на поверхні латексних частинок карбоксильних, гідроксильних та амідних груп, які відбуваються відповідно до схем:

1. Реакція між поверхневими карбоксильними групами та 2,4-толуїлендіізоціанатом (ТДИ):



2. Реакція між поверхневими гідроксильними групами та піромелітовим діангідридом (ПДА):



3. Реакція між поверхневими амідними групами та альдегідами:



Для цього визначався вміст гель-фракції в латексних плівках, одержаних внаслідок проведення міжфазних реакцій в латексних системах і толуольних розчинах латексного полімеру.

Таблиця 2

Гель-фракції плівок, одержаних внаслідок міжфазних реакцій

	Співвідношення [зшиваючий агент]:[поверхневі функціональні групи], моль	Гель-фракція, %		
		Латекс		Толуольний розчин полімеру
		293К	333К	293К
Полімер оболонки – полі(Ст-ко-АА) = 95:5, зшиваючий агент - CH ₂ O				
1	0	37.8	-	38.4
2	0.5:1	49.2	52.8	64.2
3	1:1	66.3	54.9	72.9
4	2:1	55.9	53.2	63.5
Полімер оболонки – полі(Ст-ко-АлСп) = 95:5, зшиваючий агент - ПДА				
1	0			32.8
2	0.5:1			37.8
3	1:1			47.8
4	2:1			44.1
Полімер оболонки – полі(Ст-ко-МАк) = 95:5, зшиваючий агент - ТДІ				
1	0			36.9
2	0.5:1			40.5
3	1:1			48.6
4	2:1			55.4

Під час введення в систему зшиваючого агента гель-фракція зростає в усіх випадках. Однак для різних типів функціоналізованих латексів залежності кількості нерозчинної фракції від співвідношення [зшиваючий агент]:[функціональні групи] мають деякі відмінності. Для більшості систем оптимальним є співвідношення [поверхневі функціональні групи]:[зшиваючий агент] = 1:1 за стехіометрії 1:0,5. Виняток становлять латекси, оболонка яких сформована на основі кополімеру полі(Ст-ко-МАК). У цьому випадку оптимальним є співвідношення 1:2. Очевидно, таке перевищення стехіометричних співвідношень пояснюється низькою концентрацією поверхневих функціональних груп, що вимагає деякого збільшення концентрації зшиваючого агента.

Одержані дані свідчать про те, що з підвищенням температури процесу до 60 °С величина гель-фракції практично не змінюється, а в деяких випадках навіть дещо зменшується, наприклад, з 66 до 55 % за співвідношення амідних груп до формальдегіду як 1:1 (табл. 1). Очевидно, що час експозиції зразків (24 год) є достатнім для практично повного завершення реакції і за пониженої температури. Як і за кімнатної температури, оптимальним є співвідношення [поверхневі функціональні групи]:[зшиваючий агент] 1:1.

Збільшення кількості функціональних фрагментів оболонки у випадку кополімерів

полі(Ст-ко-АлСп) та полі(Ст-ко-МАК) приводить до збільшення гель-фракції лише за еквімолярних співвідношень [зшиваючий агент]: [функціональні групи]. У той самий час у разі дослідження міжфазних реакцій за участю латексних частинок з оболонкою на основі кополімеру полі(Ст-ко-АА), змінюючи вміст функціональних фрагментів та концентрацію зшиваючого агента, вдалося досягти гель-фракції в межах 78–86 %.

Також був досліджений перебіг міжфазних реакцій за участю функціональних груп оболонки в тонких полімерних плівках шляхом вимірювання оптичної густини плівок (табл. 2). Бачимо, що оптична густина контрольних зразків після оброблення їх толуолом практично не змінюється. У той самий час у зразках, в які додавався зшиваючий агент, оптична густина значно зростає за обох значень довжини хвилі. Це свідчить про перебіг реакцій структурування за участі функціональних фрагментів полімеру оболонки (МАК) та молекул зшиваючого агента (ТДІ) в набряклому шарі латексного полімеру.

Таблиця 3

**Оптична густина плівок, одержаних внаслідок міжфазних реакцій.
Полімер оболонки – полі(Ст-ко-МАК), співвідношення [ТДІ]:[МАК] = 1:1, моль**

	Контрольний зразок				Досліджуваний зразок			
	$\lambda=420$ нм		$\lambda=620$ нм		$\lambda=420$ нм		$\lambda=620$ нм	
	Вихідний	Кінцевий	Вихідний	Кінцевий	Вихідний	Кінцевий	Вихідний	Кінцевий
[Ст]:[МАК] = 95:5								
1	0.220	0.226	0.141	0.158	0.232	0.289	0.137	0.191
2	0.398	0.412	0.302	0.334	0.358	0.702	0.259	0.305
3	-	-	-	-	0.343	0.552	0.198	0.283
[Ст]:[МАК] = 90:10								
4	0.453	0.483	0.330	0.353	0.441	0.958	0.310	0.750
5	0.424	0.433	0.333	0.408	0.392	0.590	0.318	0.474
6	-	-	-	-	0.463	0.777	0.351	0.642

Висновки. Отже, досліджено особливості перебігу міжфазних реакцій за участі поверхнево іммобілізованих функціональних груп полімерних мікросфер. Одержані дані свідчать про те, що функціональні групи, які входять до складу оболонки латексних частинок типу “ядро-оболонка”, мають доволі високу реакційну здатність, а запропонований метод може бути використаний для одержання впорядкованих 2D та 3D структур. Встановлено оптимальні співвідношення [поверхневі функціональні групи]:[зшиваючий агент] та температурний режим для проведення міжфазних реакцій за участі функціональних груп, іммобілізованих на поверхні полімерних наночастинок.

1. Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. *Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications* // *Advanced Materials*. – 2000. – 12. – P. 693. 2. Chevalier Y., Hidalgo M., Cavaill, J. – Y., Cabane B. *Small – Angle Neutron Scattering Studies of Composite Latex Film Structure* // *In ACS Symp. Ser.* – 1996. – 245. – P. 648. 3. Li L., Sosnowsk, S., Kumacheva E., Winnik M. A. *Coalescence at the Surface of a Polymer Blend As Studied by Laser Confocal Fluorescence Microscopy* // *Langmuir*, – 1996. – 12 (9). – P. 2141–2144. 4. E.G.J. Wijnhoven and W.L. Vos *Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania* // *Science*. – 1998. – 281. – P. 802 – 804 5. Tse, A. S.; Wu, Zh.; Asher, S. A. *Synthesis of Dyed Monodisperse Poly(methyl methacrylate) Colloids for the Preparation of Submicron Periodic Light – Absorbing Arrays* // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28 (19). – P. 6533 – 6538. 6. O. Kalinina E. Kumacheva. A “Core – Shell” Approach to Producing 3D Polymer Nanocomposites // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32 (12). – P. 4122 – 4129. 7. S. Voronov, V. Tokarev, V. Datsyuk, H.U. Adler. *New Approaches to the Formation of “Core – shell” Latex Particles* // *Докл. НАН України. Сер. Б.* – 1999. – № 2. – С. 145 – 149. 8. Шевчук О.М., Букартук Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С., Воронов С.А. *Пероксидна модифікація (мет)акрилатних латексів* // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. – 2003. – № 488. – С. 326 – 329.