УДК 678.678

О.О. Кудіна, О.Г. Будішевська, О.І. Хоменко, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

АМФІФІЛЬНІ ІНВЕРТАБЕЛЬНІ ГРЕБІНЧАТІ КОПОЛІМЕРИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО КОЛОЇДНОГО СРІБЛА

© Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Хоменко О.І., Воронов С.А., 2010

Синтезовано нові амфіфільні інвертабельні гребінчаті кополімери ацилуванням метоксиполіокиетилену альтернатним поліангідридом 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид, здатні у водних і неполярних середовищах утворювати супрамолекулярні самоорганізовані нанореактори, які використано для одержання нанорозмірого колоїдного срібла.

New amphiphilic invertible comb-like copolymers chains have been synthesized via acylation of methoxypolyoxyethylene by alternating polyanhydride 1-dodecene-co-maleic anhydride, which are able to form supramolecular nanoreactors used for the synthesis of silver nanoparticles

Вступ. Відомо, що наночастинки металів мають унікальні хімічні та фізичні властивості, зокрема, електричні, оптичні, магнітні тощо., що відрізняються від властивостей ізольованих атомів та молекул цих металів. Металічні наночастинки є нестабільними, внаслідок чого у разі контакту їхніх поверхонь вони можуть з’єднуватись, втрачаючи свою специфічну структуру та властивості. Це зумовлює великий інтерес до проблем синтезу та стабілізації наночастинок металів [1–3].

Одним з перспективних методів їх одержання є синтез наночастинок металів у зворотних міцелах [4]. У цьому випадку зворотні міцели можна розглядати як специфічні хімічні нанореактори синтезу наночастинок. Розмір одержаних наночастинок, як правило, контролюється розміром порожнини (гідрофільного ядра) міцели. Крім того, синтез наночастинок, стабілізованих макромолекулами полімерів, є одним з найперспективніших вирішень проблеми стабільності наночастинок. Він відкриває шлях для створення полімерних нанокомпозитів, наповнених наночастинками з контрольованими розмірами (5–15 нм) [5], зокрема, благородних металів (Ag, Au). Це надає їм комплекс унікальних властивостей [3].

Міцелярні нанореактори – зворотні міцели полімерів, одержують з амфіфільних інвертабельних поліестерів у розчинниках різної полярності [6]. У неполярному середовищі ядро міцели містить гідрофільні фрагменти поліетиленоксиду, які виступають відновником іонів металів. Стабілізація нанореакторів відбувається завдяки наявності гідрофобних поліметиленових фрагментів, орієнтованих у неполярне дисперсійне середовище.

Мета досліджень. Метою досліджень є створення амфіфільних інвертабельних кополімерів гребінчатої будови, здатних у неполярних і полярних, зокрема водних середовищах, утворювати супрамолекулярні самовпорядковані структури, які можуть слугувати нанореакторами для одержання нарозмірого колоїдного срібла.

Експериментальна частина і обговорення. Амфіфільні інвертабельні кополімери гребінчатої будови одержували у дві стадії. На першій стадії синтезували поліангідриди – бінарні альтернатні кополімери α-олефіну – 1-додецену (ДДЦ) або 1-октену (Окт) з малеїновим ангідридом (МА) з утворенням 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид (ДДЦ-МА), 1-октен-ко-малеїновий ангідрид (Окт-МА) або альтернатні кополімери октилметакрилату (ОМА) з МА з утворенням октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид (ОМА-МА) за схемами 1 і 2:

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

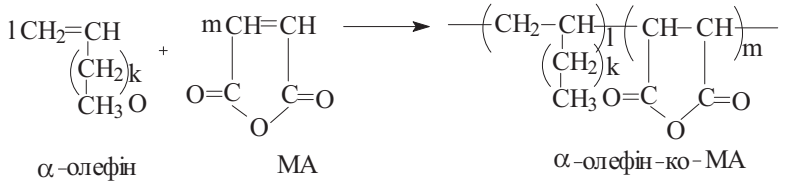


Схема 1, де l = m, k = 5, 9.

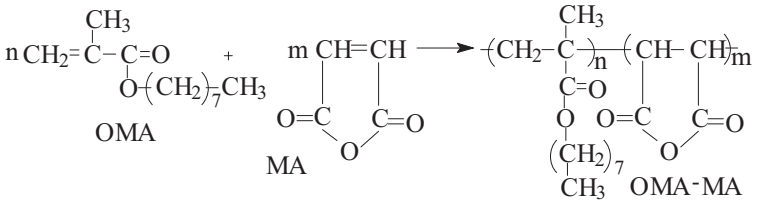


Схема 2, де n ≈ m.

Відомо, що і α-олефіни, і МА не утворюють гомополімери за радикальною полімеризацією [7], але є можливим формування бінарних альтернатних кополімерів α-олефін-МА. У їх макромолекулах ланки МА та α-олефіну чергуються незалежно від концентрації вихідних реагентів і температури кополімеризації.

Синтез альтернатних кополімерів ОМА-МА здійснювали радикальною кополімеризацією ОМА та МА у 1,4-діоксані. Ініціювання здійснювали пероксидом бензоїлу (0,05 кмоль/м^3) і 358 К в атмосфері аргону в умовах постійної недостачі комономеру ОМА, яку забезпечували повільним додаванням ОМА у реакційну суміш зі швидкістю 0,001 мл/с.

Склад бінарних кополімерів визначали зворотним потенціометричним титруванням, ПМР-спектроскопією та підтверджували FTIR-спектрами.

На другій стадії здійснювали полімераналогічні перетворення через ацилування метоксиполіоксиетилену (МПЕГ) з молекулярною масою 350 Да альтернатними гребінчатими поліангідридами у присутності триетиламіну (ТЕА) з утворенням амфіфільних інвертабельних гребінчатих терполімерів 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксиетиленілмалеїнат (ДДЦ-МА-МПЕГМ) або 1-октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксиетиленілмалеїнат (Окт-МА-МПЕГМ) за схемою 3 і октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид-ко- метоксиполіоксиетиленілмалеїнат (ОМА-МА-МПЕГМ) за схемою 4:

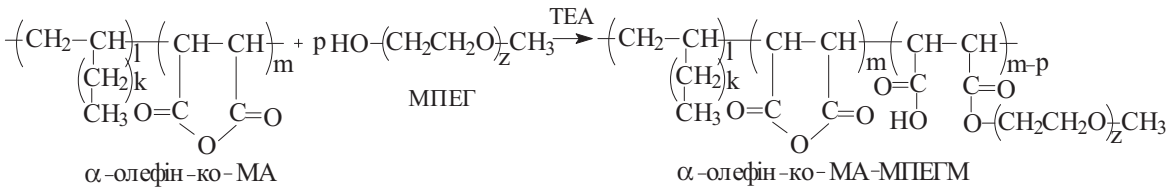


Схема 3, де l = m, k = 5, 9.

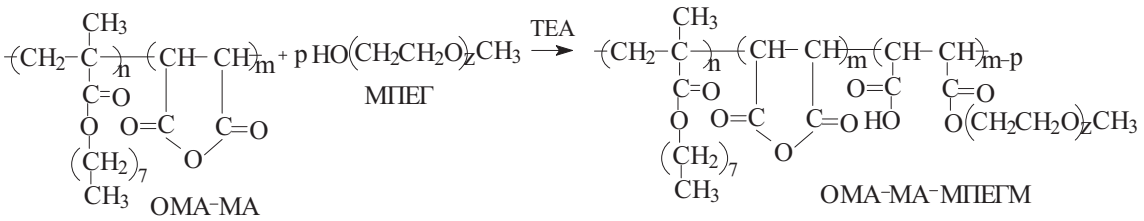


Схема 4, де n ≈ m.

Склад терполімерів ДДЦ-МА-МПЕГМ та ОМА-МА-МПЕГМ визначали ПМР-спектроскопією та підтверджували FTIR-спектрами. У табл. 1 і 2 наведено склад бінарних і терполімерів та їх молекулярно-масова характеристика.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Певне співвідношення гідрофільних та ліпофільних фрагментів у структурі одержаних терполімерів Окт-МА-МПЕГМ, ДДЦ-МА-МПЕГМ та ОМА-МА-МПЕГМ забезпечує їх розчинність як у полярному (водному), так і у неполярному середовищах внаслідок сольватації відповідних фрагментів макромолекул.

Таблиця 1

Характеристика альтернатних бінарних гребінчатих кополімерів

Кополімер	Склад бінарного кополімеру, % мол		Середньо- чисельна мол. маса M_n	Середньо-масова мол. маса M_w
	Вміст ланок Окт, ДДЦ, ОМА	Вміст ланок МА		
Окт-МА	50,1	49,9	6320	8290
ДДЦ-МА	50,1	49,9	5850	7980
ОМА-МА	57,5	42,5	10870	13960

Таблиця 2

Характеристика амфіфільних інвертабельних гребінчатих терполімерів

Кополімер	Склад терполімеру, % мол			Середньо-чисельна мол. маса M_n	Середньо-масова мол. маса M_w
	Вміст ланок Окт, ДДЦ, ОМА	Вміст ланок МА	Вміст ланок МПЕГМ		
Окт-МА-МПЕГМ	50,1	32,8	17,1	9920	12600
ДДЦ-МА-МПЕГМ	50,1	39,0	10,9	7900	10150
ОМА-МА-МПЕГМ	57,5	41,4	1,4	11330	14690

Підтвердженням амфіфільності нових терполімерів є факт солюбілізації олеофільного барвника Nile Red у водному середовищі і, одночасно, солюбілізації водорозчинного барвника Малахітового зеленого у бензольному розчині. На рис. 1 наведені спектри поглинання у видимій ділянці водних та бензольних розчинів кополімеру ДДЦ-МА-МПЕГМ.

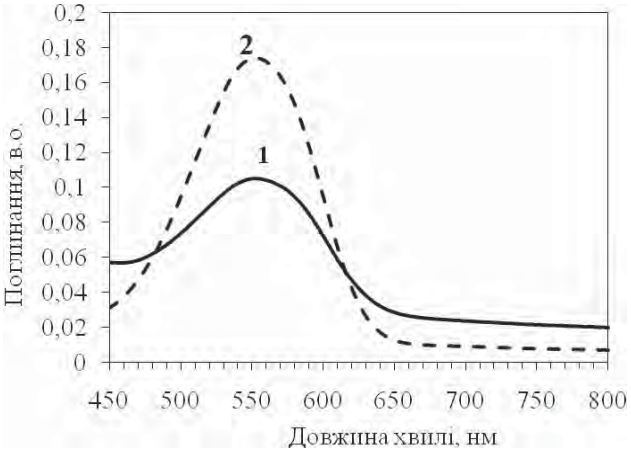


Рис. 1. Спектр поглинання у видимій ділянці світла барвниками, солюбілізованими 0,05 мас. % розчинами ДДЦ-МА-МПЕГМ:
1 – олеофільний барвник Nile Red у водному розчині;
2 – водорозчинний барвник малахітовий зелений у бензольному розчині.

Дані спектроскопії підтверджують (рис.1), що водний розчин кополімеру ДДЦ-МА-МПЕГМ солюбілізує олеофільний барвник Nile Red, а його бензольний розчин – водорозчинний барвник Малахітовий зелений. Встановлено, що кількість солюбілізованого барвника визначається концентрацією кополімеру у розчині. Це вказує на наявність інвертабельних властивостей у кополімера

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

ДДЦ-МА-МПЕГМ і утворення самовпорядкованих супрамолекулярних агрегатів у розчинах полярної і неполярної природи, які здатні солюбілізувати барвники різної природи.

Відомо, що у розбавлених розчинах поверхнево-активні макромолекули здатні утворювати мономолекулярні міцели [8]. Зі збільшенням концентрації поверхнево-активних полімерів такі міцели утворюють полімерні супрамолекулярні агрегати. У табл. 3 наведено розміри полімерних супрамолекулярних агрегатів, які утворюють амфіфільні інвертабельні терполімери ДДЦ-МА-МПЕГМ у бензольних розчинах та у водних буферних розчинах (pH 9,0), що визначено методом динамічного світлорозсіювання. Помічено, що у розбавлених (0,05 %) водних буферних розчинах з pH 9,0 присутні агрегати двох рівнів розмірів – 1,2 нм та 7,7 нм. Зі збільшенням концентрації терполімеру ДДЦ-МА-МПЕГМ зникають агрегати мінімальних розмірів (1 рівня) і залишаються агрегати 7,7 нм – 2 рівня. Вони існують у водних розчинах певної концентрації (табл. 3, пп. 2,4), а у разі зростання концентрації (табл. 3, п. 5), виникають полімерні агрегати більшого розміру (3 рівень). Характер такого зростання розмірів полімерних агрегатів залежно від концентрації кополімеру вказує на утворення самовпорядкованих супрамолекулярних структур різного рівня [9] – мономолекулярних міцел (1,2 нм), складніших супрамолекулярних агрегатів з розмірами близько 8 нм, які під час зростання концентрації утворюють самовпорядковані супрамолекулярних структури з розмірами близько 60 нм.

Таблиця 3

Характеристика самовпорядкованих агрегатів інвертабельних кополімеру ДДЦ-МА-МПЕГМ у водних та бензольних розчинах

№	Концентрація розчину ДДЦ-МА-МПЕГМ, Мас. %	Розмір самовпорядкованих агрегатів кополімеру, нм					
		У водних розчинах (буфер, pH 9,0)			У бензольних розчинах		
		1 рівень	2 рівень	3 рівень	1 рівень	2 рівень	3 рівень
1	0,05	1,2	7,7	відсутні	-	-	-
2	1,00	відсутні	7,7	відсутні	відсутні	7,7	69,3
3*	1,67*	-	-	-	відсутні*	6,5*	32,0*
4	2,00	відсутні	8,8	відсутні	відсутні	4,0??	30???
5	5,00	відсутні	14,2	59,3	відсутні	10,5	95,0

*Розчин ДДЦ-МА-МПЕГМ у толуолі.

З табл. 3 видно, що у бензольних розчинах також спостерігається утворення агрегатів двох рівнів: близько 8 – 10 нм та близько 70 нм – 95 нм.

Встановлено, що ці самовпорядковані супрамолекулярні структури у бензольних розчинах мають значення нанореакторів, у яких відбуваються окисно-відновні реакції за участю прекурсору диаміногідроксиду срібла $Ag[(NH_3)_2OH]$ та ДДЦ-МА-МПЕГМ під час одержання наночастинок колоїдного срібла. Розмір наночастинок срібла визначається розмірами внутрішньої, гідрофільної, частини агрегатів, яку утворюють гідрофільні ланцюги поліетиленгліколю у складі полімерної молекули ДДЦ-МА-МПЕГМ. З рис. 2 видно, що розмір наночастинок срібла не залежить від концентрації розчину кополімеру ДДЦ-МА-МПЕГМ у межах 10–50 мас. %. Зі збільшенням концентрації ДДЦ-МА-МПЕГМ зростає кількість відновленого колоїдного срібла, що зумовлено зростанням кількості агрегатів – нанореакторів, у яких відбувається окисно-відновний процес.

Окисно-відновний процес за участю катіонів срібла Ag^+ і фрагментів поліетиленоксиду, що відбувається у нанореакторах, сформованих у бензольних розчинах, можна подати низкою послідовних реакцій [4, 10]. На першій стадії катіон срібла, який є окисником, взаємодіє з мобільним атомом гідрогену у поліоксиетиленовому ланцюгу (відновник) у присутності гідроксид – аніону і відновлюється до металічного срібла з утворенням поліетиленоксид-радикалу і води:

$$\sim O-[CH_2-CH_2-O]_Z-CH_3 + OH^- + Ag^+ \longrightarrow \sim O-[CH_2-\dot{C}H-O]_Z-CH_3 + Ag^o + H_2O$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

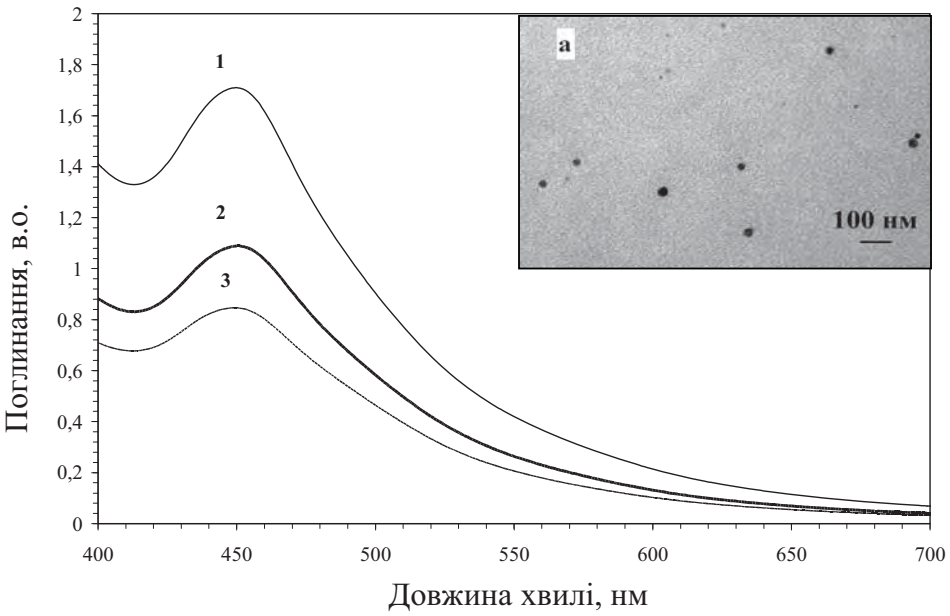
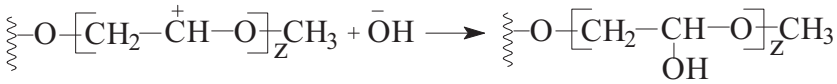


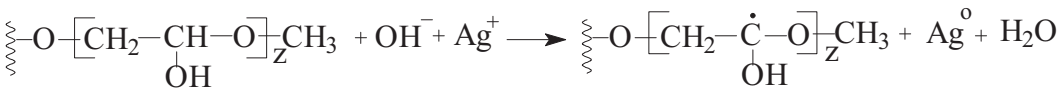
Рис. 2. Спектри поглинання у видимій ділянці розчинами з наночастинками срібла, одержаними у присутності прекурсору диаміногідроксиду срібла у бензольних розчинах ДДЦ-МА-МПЕГ у залежності від концентрації колоїдного срібла: 1 – 50 %, 2 – 25 %, 3 – 10 %; а – ТЕМ-мікрофографія наночастинок срібла.

Наступна взаємодія поліетиленоксид-радикалу з катіоном срібла супроводжується переносом електрона і відновленням катіона до металічного срібла з утворенням поліетиленоксид-катіона:

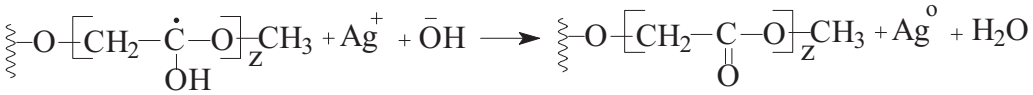
Поліетиленоксид-катіон взаємодіє з гідроксид-аніоном з утворенням фрагменту з гідроксильною групою:



Фрагмент поліетиленоксиду з гідроксильною групою і мобільним атомом гідрогену відновлює наступний катіон до металічного срібла з утворенням нового радикала:



У наступній стадії цей радикал генерує протон H^+ та аніон-радикал, який відновлює катіон Ag^+ до металічного срібла Ag^+ та перетворюється на карбоніл у складі естерної групи:



Отже, розроблено метод одержання нових амфіфільних гребінчатих полімерів, які містять у бокових відгалуженнях регульовану кількість ліпофільних поліметиленових та гідрофільних поліоксиетиленових фрагментів. Нові кополімери розчиняються як у полярному, так і у неполярному середовищах. Їх макромолекули солюбілізують олеофільний барвник у водному середовищі, а водорозчинний – у бензольному та здатні утворювати полімерні агрегати у розчинах. Вони можуть слугувати нанореакторами для одержання наночастинок срібла і брати участь у реакціях відновлення.

1. Xie Y., Ye R., Liu H. Colloids and surfaces: Physicochem. Engl. Asp. – 2006. – 279. – P. 175–178.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

2000. – 671 с. 3. Pomogailo A., Kestelman V. Metallopolymer Nanocomposites, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2005. 4. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S. and Peukert W. Mechanism of Silver Ion Reduction in Concentrated Solutions of Amphiphilic Invertible Polyesters in Nonpolar Solvent at Room Temperature // Langmuir. – 2008. – Vol. 24 (21). – P. 12587–12594. 5. Förster S., Antonietti M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids // Advanced Materials. – 1998. – Vol. 10. – № 3. – P. 195–217. 6. Voronov A., Kohut A., Peukert W., Voronov S., Gevus O., Tokarev V. Invertible Architectures from Amphiphilic Polyesters // Langmuir. – 2006. – Vol. 22, No. 5. – P. 1946–1948. 7. Танчук Ю., Яблонько Б. Сополимеризация высших α-олефинов и малеинового ангидрида // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 3. – С. 312–315. 8. Штраус У. П. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. – М.: Мир, 1980. – 600 с. 9. Voronov A., Vasylyev S., Kohut A., Peukert W. Surface activity of new invertible amphiphilic polyesters based on poly(ethylene glycol) and aliphatic dicarbocsilic acids // Journal of Colloid and Interface science. – 2008 – Vol. 323. – P. 379–385. 10. Кисленко В.Н, Берлин А.А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 5. – С. 949–981.

УДК 678

О.М. Шевчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВОГНЕСТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНОГО ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ

© Шевчук О.М., 2010

Одержано полімерні композити на основі дисперсного гідроксиду магнію, модифікованого функціональними поліпероксидами. Досліджено вплив природи пероксидного модифікатора та полімерної матриці, вмісту іммобілізованих на поверхні наповнювача пероксидних груп на фізико-механічні властивості та вогнестійкість наповнених композитів.

Polymeric composites on the basis of fine magnesium hydroxide modified with functional polyperoxides have been obtained. The influence of peroxide modifier and polymer matrix nature, content of peroxide groups immobilized on the filler surface onto physico-mechanical properties and flame-retardancy of filled composites has been studied.

Вступ. Постановка проблеми. Поліпропілен та кополімери пропілену та етилену широко застосовують в різних галузях промисловості та повсякденному житті – в автомобіле- і літакобудуванні, як електроізоляційні матеріали, для виробництва труб, фурнітури тощо. Однак, він має деякі недоліки, передусім, низьку вогнестійкість і виділення отруйних газів і диму під час горіння. Ці недоліки обмежують сферу застосування таких полімерів. Якщо раніше для зниження горючості поліпропілену і його кополімерів використовували галогенвмісні сполуки, то останнім часом для цієї мети все ширше застосовуються гідроксиди металів, насамперед, магнію (МГ) та алюмінію (АГ) [1, 2]. Причому, МГ є більш прийнятним антипіреном для цих полімерів, оскільки його температура розкладу (T_p>340 °С) вища за температуру розкладу АГ (T_p=180 °С). До того ж під час використання гідроксидів металів для досягнення бажаної вогнестійкості необхідні високі ступені наповнення, що негативно впливає на фізико-механічні властивості композиту. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці та вивчення впливу природи наповнювача на фізико-механічні властивості та горючість наповнених композиційних матеріалів.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua