

прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої поліпропіленової поверхні // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2009. – № 466. – С. 274–278. 5. Пат. 88594С2 України, (51) МПК(2009), А 61 L 15/00. Гідрогелева пов'язка для лікування опікових та трофічних ран / Опубл. 26.10.2009. – Бюл.№ 20. – 5 с. 6. Лопатин В.В. Полиакриламидные гидрогели в медицине / В. Лопатин, А. Аскадский. – М.: Научный мир. – 2004. – 264 с. 7. *Polymeric Biomaterials*. Edited by Severian Dumitriu. N.-Y. – 1994. – 230 p. 8. Brigitte Voit, Angela Baier, Stefan Gramm et al. *Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications // e-Polymers*. – 2006. no. T_001. 9. Торонцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торонцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972 – 416 с.

УДК 678.8; 678:66.08/09

О. Шаповал¹, Л. М'якота², Н. Мітіна², О. Заїченко², А. Волошиновський³,
В. Вістовський³, З. Надашкевич²

Національний університет "Львівська політехніка",

¹кафедра технології переробки нафти та газу,

²кафедра органічної хімії,

³ Національний Університет імені Івана Франка,

кафедра експериментальної фізики

«МЦЕЛЯРНИЙ СИНТЕЗ» НАНОРОЗМІРНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТИХ ЧАТИНОК НА ОСНОВІ LNPO₄ ЗА УЧАСТІ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

О Шаповал О., М'якота Л., Мітіна Н., Заїченко О., Волошиновський А., Вістовський В.,
Надашкевич З., 2011

Досліджено метод отримання функціональних люмінесцентних наночастинок LaPO₄, допованих катіоном Eu, гомогенною нуклеацією за участю поверхнево-активних реакційноздатних олігомерів як темплатів. Показано залежність розміру, розподілу за розміром та функціональності поверхні нанолюмінофорів від концентрації та природи функціональних олігомерів. Запропоновано модель гомогенної нуклеації наночастинок LaPO₄, допованих катіонами рідкісно земельних елементів, у мцелоподібних зонах, утворюваних функціональними поверхнево-активними олігомерами у водних розчинах.

Ключові слова: лантаноїди, люмінесцентні наночастинки, гомогенна нуклеація, модифікація поверхні, поверхнево-активні олігопероксиди.

Studied method of functional fluorescent nanoparticles LaPO₄, doped cation Eu, homogeneous nucleation with surface-active oligomers as reactive templativ. Dependence of size, size distribution and surface functionality nanolyuminoforiv on the concentration and nature of functional oligomers. A model of homogeneous nucleation of nanoparticles LaPO₄, doped by cations of rare earth elements in mitselopodibnyh zones formed functional surface-active oligomers in aqueous solutions.

Key words: lanthanide, fluorescent nanoparticles, homogeneous nucleation, surface modification, surface-active olihoperoksydy.

Вступ. Останнім часом усе більшого поширення набувають функціональні високодисперсні матеріали із набором заданих спеціальних хімічних та фізико-хімічних властивостей. Вони можуть використовуватись як наповнювачі полімерних композитів [1], магнітні та люмінесцентні маркери

клітин для діагностики і лікування пухлинних захворювань [2, 3], мічені нанорозмірні системи доставки ліків, ДНК та РНК [4, 5], сцинтиляційні і люмінесцентні матеріали для контролю рентгенівського та радіоактивного випромінювання [4, 5]. Тому розроблення методів одержання нанорозмірних та колоїдних наповнювачів, зокрема таких, які мають люмінесцентні та сцинтиляційні властивості, є актуальним завданням, під час виконання якого необхідно вирішувати певні проблеми.

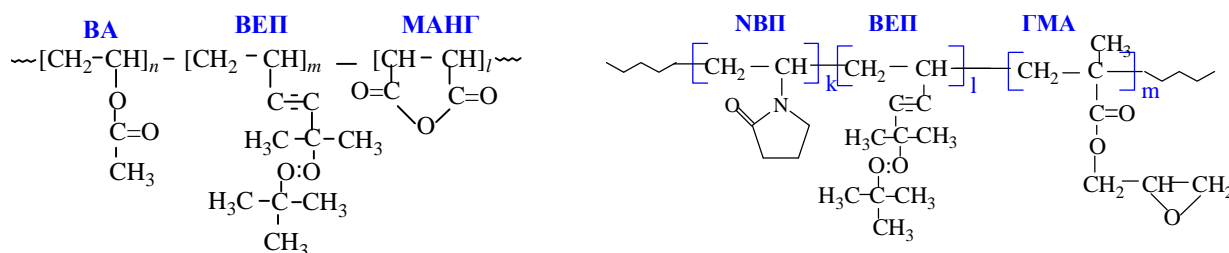
Обговорення результатів. Нанорозмірні частинки LaPO_4 , леговані катіонами Eu , отримували методом гомогенної нуклеації в присутності міцелоутворювальних поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів і модифікаторів поверхні одночасно. Частинки отримують за реакцією сольового обміну:



«Міцелярний синтез» здійснювали так.

Розчин солей лантану і європію додавали по краплинах з контрольованою швидкістю до солей натрію, розчинених у водно-лужному розчині поверхнево-активних функціональних олігопероксидів. У результаті отримували дрібнодисперсний білий осад. Осад виділяли центрифугуванням і багаторазово промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН, а потім ацетоном. Отримані наночастинки LaPO_4 , доповані катіонами Eu , сушили під вакуумом до постійної ваги.

Як функціональні модифікатори використовували олігопероксидні модифікатори (ОПМ), представлені нижче структури, на основі кополімерів вінілацетату (ВА) – 5-(трет-бутилперокси)-5-метил-1-гексен-3-іну (БЕП) – малеїнової кислоти (МК) та N-вінілпіролідону (НВП) – 5-(трет-бутилперокси) – 5-метил-1-гексен-3-іну (БЕП) – гліцидил метакрилату (ГМА) загальної формули:



У табл. 1 наведені функціональний склад та молекулярні маси використаних поверхнево-активних олігомерів

Таблиця 1

Характеристики олігопероксидних поверхнево-активних модифікаторів

Склад кополімеру, % мол					Молекулярна маса кополімеру, г/моль	ККМ, г/л	Поверхневий натяг 5 %- го водного розчину, мН/м
ВА	НВП	БЕП	МАНГ	ГМА			
22,8	-	32,2	45,0	-	2000	0,75	34,5
-	78,0	12,0	-	10,0	3000	1,03	42,4

Утворення наночастинок відбувається в результаті реакції обміну катіонів у локальних міцелоподібних зонах їх підвищеної концентрації, які утворюються поверхнево-активними олігомерами у воді. Результати рентгеноструктурного та ТЕМ аналізу показали, що частинки, отримані за такою методикою, мають розмір 4–9 нм (рис. 1 та 2)

Це зумовлює, як бачимо (табл. 2), контроль не лише їхнього розміру та звуження розподілу наночастинок за розміром, але й одночасно сорбцію молекул олігомерів на свіжоутвореній поверхні зародків наночастинок, яка обмежує їхнє подальше зростання і забезпечує цільову функціоналізацію.

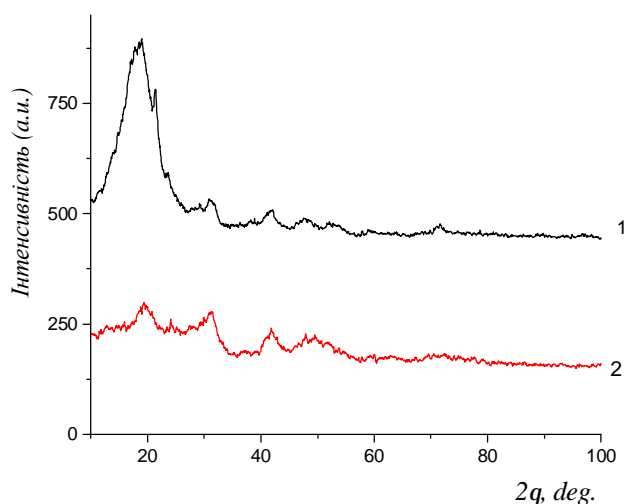


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми наночастинок LaPO_4 , отриманих без ОПМ (1) та в присутності 2,5 % ОПМ (2)

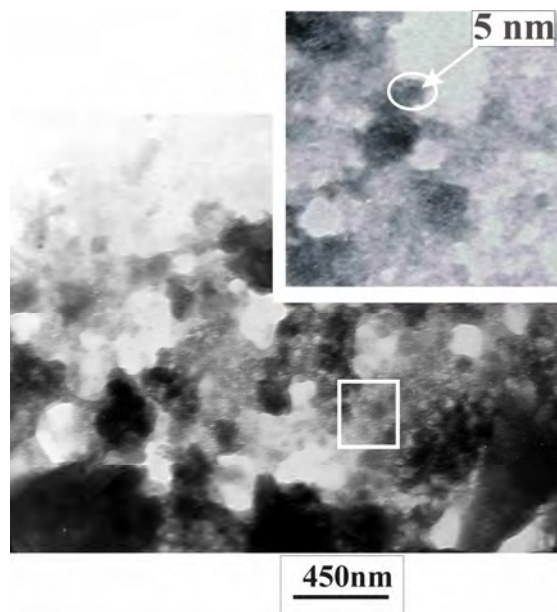


Рис. 2. ТЕМ зображення наночастинок LaPO_4 , отриманих в присутності 2,5 % ОПМ (2) (збільшення 3000)

Таблиця 2

Характеристика наночастинок LaPO_4 , допованих катіонами Eu, ([Eu]=3.5 %), отриманих в присутності поверхнево-активних речовин

#зразка	Модифікатор	Концентрація модифікатора в розчині, %	Розмір первинних нанокристалів, нм	Сорбція модифікатору на поверхню LaPO_4 , %
Eu-R	рідінокс	2,5	9,1	1,2
Eu-AR	НВП-ВЕП-ГМА	2,5	8,5	3,2
Eu-P	ПЕГ-себацінат	2,5	8,9	5,8
Eu-OPM	ВА-ВЕП-МАНГ	2,5	4,9	18,6

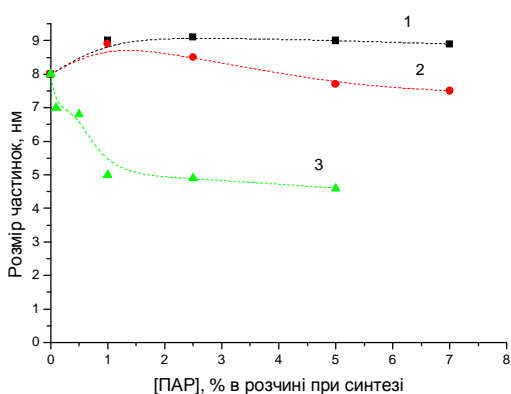


Рис. 3. Залежність розміру наночастинок LaPO_4 , отриманих у присутності поверхнево-активних речовин різної природи від концентрації цих ПАР у розчині

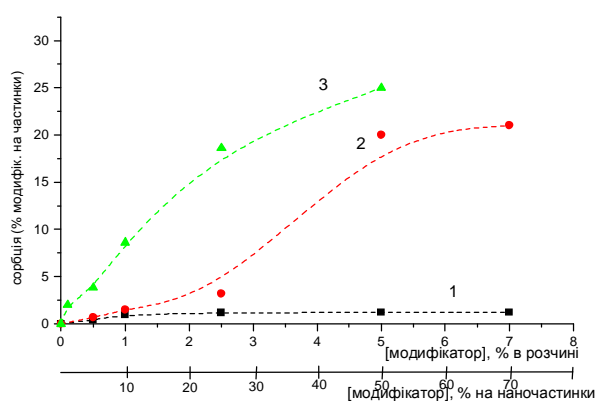


Рис. 4. Ізотерми адсорбції поверхнево-активних речовин різної природи на поверхні наночастинок LaPO_4 . (Поверхнево-активні речовини, що були використані під час синтезу наночастинок: рідінокс (1), кополімер НВП – ВЕП – ГМА (2), кополімер ВА – ВЕП – МАНГ (3))

Причому, як бачимо із табл. 2, природа поверхнево-активної речовини визначає розмір утворюваних наночастинок та величину максимальної сорбції олігомерних молекул на поверхні наночастинок. Наявність і кількість карбоксильних груп, здатних до хімічної взаємодії з утворюваними наночастинок солей лантанідів, у структурі олігомерів є ключовим чинником, який впливає на розмір і кількість іммобілізованих на поверхні наночастинок молекул олігомерів.

Із рис. 3 та 4 зрозуміло, що контроль розміру наночастинок та агрегатів з них, а також величини максимальної адсорбції олігомерних молекул, іммобілізованих на їхній поверхні, може бути ефективно здійснений зміною концентрації та природи поверхнево-активного олігомеру.

Дослідження інфрачервоних спектрів наночастинок, отриманих міцелярним синтезом у присутності функціональних поверхнево-активних олігомерів, підтверджує наявність на їхній поверхні незворотно іммобілізованих молекул сурфактантів (рис. 5).

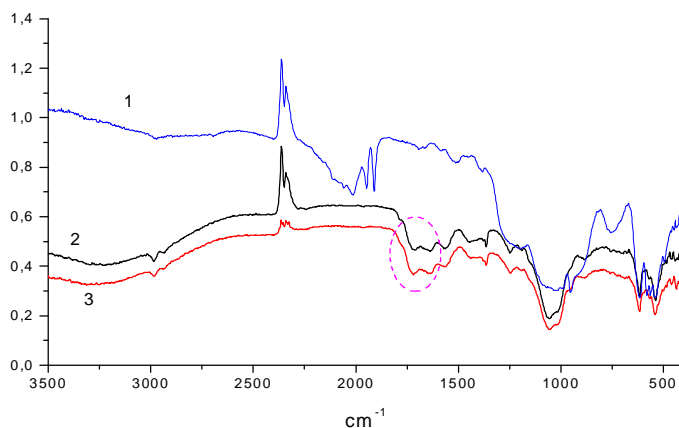


Рис. 5. ФП-ІЧ - спектри наночастинок LaPO_4 , отриманих без ОПМ (1) та в присутності 1 % ОПМ (2) і 2,5 % ОПМ (3)

Представлені ІЧ-спектри поглинання, на яких для зразків, отриманих в присутності ОПМ,

спостерігається наявність піків, характерних для груп $\text{O}-\text{H}$ (1720 cm^{-1}) і $\text{O}-$ (1639 cm^{-1}), які входять до складу ОПМ (ВА-ВЕР-МАНГ). Спектр зразка, отриманого без ОПМ, відповідних піків немає. Наявність смуги поглинання в області 1639 cm^{-1} підтверджує хімічне (сольове) зв'язування карбоксильмісних молекул олігопероксиду з катіонами рідкісноземельних елементів на поверхні наночастинок.

Із спектрів збудження (рис. 6) наночастинок з оболонкою з іммобілізованих олігопероксидних молекул ВА-ВЕР-МАНГ бачимо, що наявна оболонка істотно екранує люмінесцентне мінеральне ядро наночастинок та інтенсивність люмінесценції ними є відповідно дуже малою. Причому зі збільшенням концентрації поверхнево-активного модифікатора розмір частинок помітно зменшується, що також може бути причиною зниження інтенсивності збудження та люмінесценції. Зі збільшенням концентрації полімеру в розчині збільшується також сорбція і при цьому зменшується інтенсивність люмінесценції, особливо, для карбоксильмісних олігомерів з вказаної вище причини поглинання карбонілами олігомерної молекули в області збудження 250 нм.

Локалізація на поверхні наночастинок LaPO_4 молекул олігопероксидного модифікатора у результаті гомогенної нуклеації в його присутності, забезпечує утворення вільних радикалів, зокрема олігомерних, іммобілізованих на поверхні та протікання прищепленої радикальної полімеризації для цільової функціоналізації поверхні або полімеризаційного наповнення полімерних композитів.

На рис. 3 показані кінетичні криві вододисперсійної полімеризації стиролу та суміші N-вінілпіролідону з гліцидил метакрилатом, ініційованої з поверхні наночастинок LaPO_4 , отриманих у присутності олігопероксиду ВА-ВЕР-МАНГ.

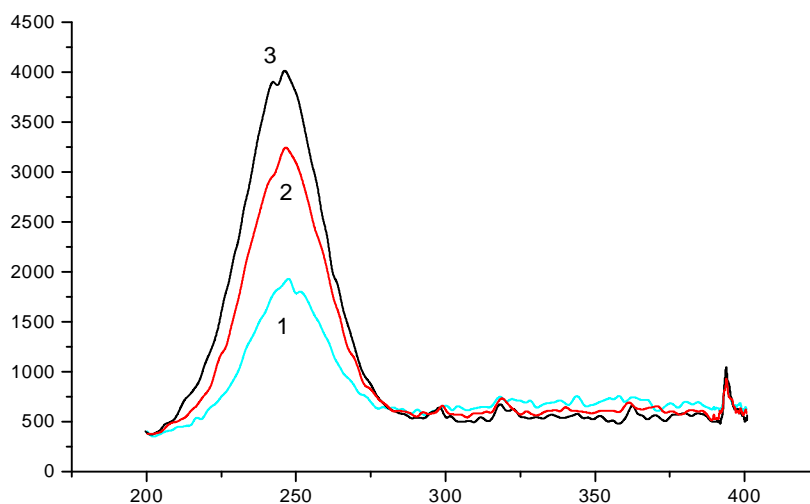


Рис. 6. Спектри збудження наночастинок $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}$, отриманих в присутності різної концентрації олігопероксидного поверхнево-активного модифікатора ВА-ВЕР-МАНГ у водному розчині: 1 % (1), 0,5 % (2), 0,1 % (3)

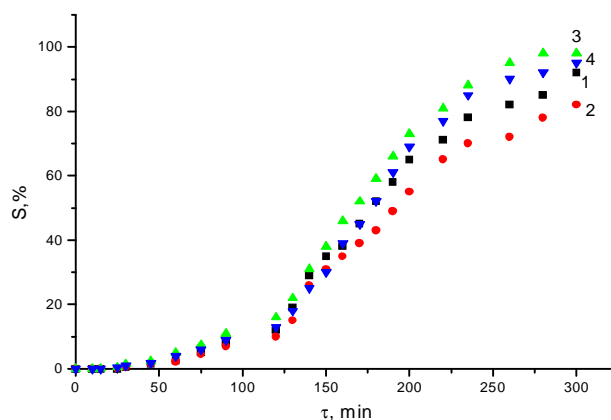


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення стиролу (3,4) та мономерної суміші NBIP-ГМА (1, 2) від часу вододисперсійної полімеризації; ініційованої з поверхні LaPO_4 ; вміст мономерів 30 % (1, 3) та 50 % (2, 4) на LaPO_4 , (70С, співвідношення наночастинок: водна фаза=1:5)

Бачимо, що полімеризація перебігає з високими швидкостями і до високих конверсій і призводить до утворення капсульованих люмінесцентних наночастинок, ядром яких є нанокристал солі лантаніду, а полімер утворює функціональну оболонку.

Висновок. Синтезовані частинки дають потенційні можливості створення полімер-мінеральних нанорозмірних люмінофорів та сцинтиляторів, оболонка яких забезпечує контрольовані біологічну сумісність з клітинами і тканинами в організмі, реакційну здатність та сумісність з різними полімерними матрицями за збереження їхньої здатності до люмінесценції.

1. Никанорова Н.И., Семенова Е.В., Занепин В.Д. Получение металлонаполненных композитов с полимерной матрицей методом химического восстановления // *Высокомолекулярное соединение. Сер.А.* – 1992. – Т.34. – № 8. – С.123–128. 2. Shashi K Murthy. Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges // *International Journal of Nanomedicine.* – 2007. – V.2(2). – P. 129–141. 3. *Current Opinion in Biotechnology.* – 2002. – 13. – С. 40–46. 4. F.Wang, W.Beng Tan, Yo. Zang, X.Fan, M.Wang. Luminescent nanomaterials for biological labeling // *Nanotechnology.* – 17. – 2006. – R1–R13. 5. Bachmann P.K, Hummel H., Justel T., Merikhi J., Ronda C.R., Weiler V. Near-infrared luminescent nanomaterials for in-vivo optical imaging.// *Journal of Nanophotonics.* – 2008. – Vol.2. – 021920. – P.1–6.