

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**Шаповал Олександр Володимирович**

УДК 541.64: 541.182

**ОДЕРЖАННЯ ТА РЕАКЦІЇ МОДИФІКОВАНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДАМИ  
НАНОРОЗМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ І ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Львів - 2012

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”  
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

**Науковий керівник:** кандидат хімічних наук  
**ЗАГЧЕНКО Олександр Сергійович,**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**ЖЕЛТОНОЖСЬКА Тетяна Борисівна,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, професор  
**ВОЛОШИНЕЦЬ Владислав Антонович,**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії

Захист відбудеться «\_\_» квітня 2012р. о \_\_ годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті “Львівська політехніка”  
(79013, м. Львів, пл. Св. Юра <sup>3</sup>/<sub>4</sub>, корпус 8, аудиторія 240)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету  
“Львівська політехніка” (79013, м. Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий «\_\_» березня 2012 р.

*Учений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01*

*Скорихода В.Й.*

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасний розвиток науки і техніки пред'являє до пігментів та матеріалів на їхній основі (чорнил для друку методом “ink jet”, люмінесцентних фарб та чорнил, біологічно сумісних маркерів для медичної діагностики, полімерних сцинтиляторів для детектування  $\gamma$ - і нейтронного випромінювання) широкий спектр вимог, що не можуть бути вирішені лише за рахунок синтезу нових пігментів. Сучасні уявлення, які базуються на теоретичних і експериментальних дослідженнях, свідчать, що властивості дисперсних систем з частинок пігментів визначаються саме міжфазною взаємодією, яка в свою чергу залежить від будови граничних шарів, тобто від властивостей функціональної оболонки на поверхні частинок, яку зазвичай утворюють молекули адсорбованих поверхнево-активних речовин. Можливості керування процесами формування та поведінкою макромолекул на межі розділу фаз зумовлюють потрібні експлуатаційні характеристики композитів, що містять пігменти. Зменшення розміру частинок і їх контрольована морфологія призводять до виникнення нових властивостей пігментів і до розширення області їх використання. На даний час найбільш перспективними напрямками для покращення та забезпечення нових властивостей пігментів та рідких і твердих композитів на їхній основі є отримання наночастинок пігментів із заданими розподілом за розміром, формою та морфологією і їх цільова функціоналізація, що забезпечує контрольовані реакційну здатність, заряд, сумісність з середовищами різної природи. Ці два напрямки є ключовими задачами для отримання однорідних дисперсних систем із пігментів із бажаним комплексом колоїдно-хімічних та спеціальних властивостей, наприклад, чорнил для друку з високою роздільною здатністю, біологічно інертних маркерів клітин та оптично прозорих полімерних сцинтиляторів. Тому, створення забарвлених, люмінесцентних та сцинтиляційних нанокompозитів є актуальною проблемою полімерної і колоїдної хімії, фізики та медицини, що, зазвичай, вирішується створенням функціональної полімерної оболонки на поверхні частинки.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася на кафедрі органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка” в межах проекту НТЦУ №4953 “Нанорозмірні системи доставки протиракових субстанцій на основі новітніх люмінесцентних та рентгеноконтрасних олігоелектролітів”, і відповідно до тематики кафедри згідно ДБ/ “Сахарид” (№ держреєстрації 0107U001107) та ДБ/ „Протеїн” (№ держреєстрації 0110U001099).

**Мета та задачі дослідження.** Метою роботи є отримання функціоналізованих поверхнево-активними олігопероксидами (ПАП) забарвлених, люмінесцентних та сцинтиляційних органічних і полімер-мінеральних нанокompозитів і дослідження реакцій ініціювання та полімеризації з їхньої поверхні для формування з них стабільних суспензій у водному та органічному середовищах.

Для досягнення мети необхідно було виконати такі завдання:

1. Дослідити модифікацію наночастинок пігментів і солей рідкісноземельних елементів при їх нуклеації із розчинів за участю ПАП як темплатів та модифікаторів поверхні.
2. Дослідити адсорбційну функціоналізацію поверхні наночастинок пігментів та солей рідкісноземельних елементів молекулами ПАП.

3. Вивчити кінетичні закономірності радикалоутворення та прищепленої полімеризації у воді, органічних розчинниках та середовищі мономерів, ініційованої з поверхні наночастинок, модифікованих олігопероксидами.

4. Дослідити наповнення полімерних композитів наночастинками пігментів методами диспергування у розчині полімеру або радикальною блочною полімеризацією та вивчити колоїдно-хімічні та спеціальні фізичні властивості рідких та твердих композитів.

**Об'єкти дослідження.** Темплатний синтез та реакції цільової адсорбційної та полімеризаційної функціоналізації поверхні забарвлених, люмінесцентних та сцинтиляційних наночастинок, отримання з них стабільних суспензій і композитів в рідких та твердих середовищах різної полярності.

**Предмет дослідження.** Встановлення закономірностей нуклеації та адсорбційної функціоналізації наночастинок фталоціанінового і хінакридонового пігментів та солей рідкісноземельних елементів за участю ПАП як темплатів; встановлення залежностей між будовою і функціональністю ПАП і умовами синтезу наночастинок та їхнім розміром, структурою кристалічного ядра, а також функціональністю і реакційною здатністю оболонки; радикалоутворення пероксидними групами в адсорбційних шарах наночастинок та реакції полімеризації, ініційованої з поверхні наночастинок; формування колоїдних систем в рідких та твердих середовищах.

**Методи дослідження.** Для дослідження формування, адсорбційної функціоналізації та властивостей наночастинок використовували рентгеноструктурний аналіз, в тому числі малокутове рентгенівське розсіювання, електронну мікроскопію на пропускання (ТЕМ), елементний аналіз, газорідинну хроматографію, реологічні дослідження, інфрачервону спектроскопію (ІЧ) включаючи ІЧ з перетворенням Фур'є, люмінесцентну спектроскопію, динамічне світлорозсіювання. Реакційну здатність іммобілізованих пероксидних груп досліджували газорідинною хроматографією продуктів їх термічного розкладу. Для дослідження елементарних стадій полімеризації використовували дилатометричний метод. Стабільність суспензій досліджували нефелометричним методом.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше показана можливість синтезу наночастинок органічних пігментів та мінеральних люмінофорів і сцинтиляторів в присутності ПАП як темплатів, що забезпечує контроль їхнього розміру та розподілу за розміром, дезагрегацію наночастинок та цільову функціоналізацію поверхні.

Показано, що утворення функціональної оболонки на поверхні наночастинок синього фталоціанінового пігменту при його нуклеації в розчині олігопероксиду забезпечує стабілізацію  $\alpha$ -кристалічної форми.

Вперше встановлена можливість координації центрального катіону  $\text{Cu}^{2+}$  з функціональними групами молекул ПАП, іммобілізованих на поверхні фталоціанінового синього пігменту, що суттєво впливає на реакційну здатність пероксидної групи і приводить до помітного прискорення її розкладу та зниження температури ініціювання полімеризації.

Встановлено, що модифікація поверхні нанолюмінофорів під час їхньої нуклеації або адсорбції на поверхню наночастинок забезпечує незворотну

імобілізацію на них пероксидних груп, здатних утворювати вільні радикали та ініціювати прищеплення функціональних полімерних ланцюгів за механізмами «прищеплення від» та «прищеплення до».

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані теоретичні та експериментальні результати є підґрунтям для розроблення комплексного методу одержання та цільової функціоналізації молекулами ПАП нанокмполімерів на основі органічних пігментів та солей рідкісноземельних елементів, а також високодисперсних стабільних систем на їхній основі в рідких і твердих середовищах. Показана можливість використання стабільних суспензій модифікованих наночастинок пігментів як чорнил для “ink jet” друку, люмінесцентних та флуоресцентних полімер-мінеральних наночастинок як маркерів патологічних клітин та полімерних сцинтиляторів на основі оптично прозорих полістирольних пластиків, наповнених нейтрон поглинаючими наночастинами  $GdF_3$ .

**Особистий внесок здобувача.** Пошук та аналіз джерел літератури з наукової проблеми, безпосередня участь в постановці задачі, самостійне виконання експериментальних досліджень. Формування основних положень та висновків роботи здійснено разом з науковим керівником к.х.н, п.н.с. О.С. Заїченком та к.х.н, с.н.с. Н.Є. Мітіною. Можливості практичного використання одержаних полімер-мінеральних наночастинок вивчали спільно з співробітниками Львівського національного університету ім. Івана Франка (д.ф.-м.н, проф. А.С. Волошиновський), Харківського інституту сцинтиляційних матеріалів (д.ф.-м.н, проф. О.В. Гектін) та Інституту біології клітини НАН України (чл.–кор. НАН України, д.б.н., проф. Р.С. Стойка).

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційного дослідження доповідались і обговорювались на вітчизняних та міжнародних конференціях: Міжнародній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”(Україна, Львів, 2009), “Biosensors 2010”, BONSAI PROJECT SYMPOSIUM “Breakthroughs in Nanoparticles for Bio-Imaging” (Італія, Рим, 2010), “First International Conference on Luminescence of Lanthanides – 2010” (Україна, Одеса, 2010), «POLYCHAR-19» (Непал, Катманду, 2010), I Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології» (Україна, Львів, 2010), WE-Heraeus-Seminar «Polymer-Nano-Particles Interactions: Concepts, Observations and Applications» (Німеччина, Бад Хоннеф, 2010), Міжнародній науковій конференції «Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии», (Україна, Харків, 2010), The XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS 2010 (Україна, Львів, 2010), The THIRD International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (Польща, Гданськ, 2011).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць, з них 5 статей та 14 тез доповідей на наукових конференціях і симпозиумах.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація викладена на 155 стор. та складається з вступу, п'яти розділів та списку використаних літературних джерел, що включає 150 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

*У першому розділі* представлений аналіз літературних джерел, в якому розглянуто способи отримання і функціоналізації органічних та мінеральних наночастинок поверхнево-активними речовинами (ПАР), в тому числі ПАП, дослідження радикальної полімеризації для отримання та контролю властивостей високодисперсних систем на їхній основі, напрямки їх практичного застосування. *У другому розділі* викладено характеристики і методи очищення вихідних речовин, методики експериментів, аналізів та обробки результатів. Як темплати для нуклеації наночастинок пігментів використовували ПАП (рис. 1, табл.1), отримані кополімеризацією 2-третбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР), вінілацетату (ВА), бутилакрилату (БА), малеїнового ангідриду (МА), диметиламіноетилметакрилату (ДМАЕМ), N-вінілпіролідону (NVP), гліцидилметакрилату (ГМА). Для адсорбційної модифікації поверхні наночастинок пігментів також використовували координаційний комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  з лігандом на основі олігопероксиду ВА-ВЕР-МА (ОМК).

Рис. 1. Поверхнево-активні олігопероксидні модифікатори

Таблиця 1

### Характеристики поверхнево-активних олігопероксидів

*У третьому розділі* описано особливості функціоналізації поверхні наночастинок органічних пігментів молекулами ПАП; закономірності радикальних реакції розкладу пероксидних фрагментів, іммобілізованих на поверхні, та ініціювання ними полімеризації з поверхні наночастинок. *Четвертий розділ* присвячений синтезу наночастинок з ядром із солей лантанідів та функціональною олігопероксидною оболонкою; результати досліджень морфології наночастинок та властивостей олігопероксидного шару на поверхні, ініціювання полімеризації в процесі формування прищеплених полімерних ланцюгів до їх поверхні. *У п'ятому розділі* розглянуті шляхи практичного застосування нових функціональних наночастинок пігментів, люмінофорів та сцинтиляторів.

### Функціоналізація наночастинок органічних пігментів молекулами ПАП та радикальні реакції з їхньою поверхні

Розроблений нами метод полягав у отриманні та одночасній функціоналізації наночастинок фталоціанінового синього пігменту (ФСП) при седиментаційній нуклеації із розчину в сульфатній кислоті при додаванні до водно-лужного розчину ПАП. У результаті такого методу формуються наночастинки ФСП, причому відбувається перехід ядра пігменту із  $\epsilon$ - у  $\alpha$ -кристалічну форму. Дані рентгенівських дифрактограм наночастинок ФСП, отриманих в результаті нуклеації в розчинах ПАП (табл. 2), свідчать про суттєвий вплив їх природи на розмір наночастинок. Наночастинки найменшого розміру утворюються при використанні олігопероксиду NVP-ВЕР-ДМАЕМ і стеароксу. Хоча пігмент, отриманий при нуклеації у розчині стеароксу (табл. 2), має менший розмір наночастинок ніж у вихідного пігменту, проте в ньому присутні агломерати, на відміну від наночастинок пігменту, отриманих у присутності функціональних ПАП.

### Результати дослідження рентгенограм наночастинок ФСП

(еталон  $b=0.33$  градуса;  $D$ - середній розмір кристалів)

Формування на поверхні наночастинок щільної адсорбційної оболонки з молекул ПАП забезпечує їхню стабілізацію у водних розчинах і захищає наночастинок від агрегації, на відміну від оболонки з адсорбованих молекул неіонної ПАР.

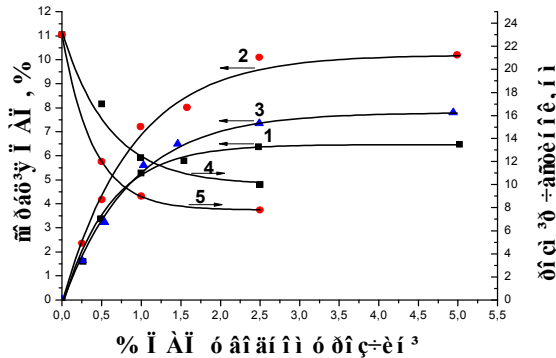


Рис. 2. Залежності максимальної адсорбції ПАП на поверхні наночастинок ФСП (1, 2, 3) та розміру наночастинок, утворюваних в результаті нуклеації (4, 5) від концентрації ПАП у водному розчині. ПАП: ВА-ВЕР-МА (1, 4), НВП-ВЕР-ДМАЕМ (2, 5), ВА-ВЕР-БА-МА (3)

протилежні залежності величин максимальної адсорбції ПАП та розміру наночастинок, утворюваних в результаті нуклеації, від концентрації ПАП в розчині (рис. 2). Для активації поверхні наночастинок пігментів використовували адсорбційну модифікацію поверхні порошків промислових ПАП ВА-ВЕР-МА та ОМК із розчинів в ацетоні.

Із ТЕМ зображень (рис. 3) видно, що, незважаючи на присутність агрегатів, після сорбційної модифікації у водній суспензії з'являється велика кількість окремих наночастинок з розміром 3 – 5 нм. Дослідження рентгенограм показало відсутність зміни кристалічної форми наночастинок ФСП в результаті адсорбції ПАП або ОМК на їх поверхню (рис. 4).

З рис. 5 видно, що формування наночастинок під час нуклеації, порівняно із адсорбційною модифікацією, збільшує вміст адсорбованого олігопероксиду за рахунок більшої їх площі поверхні.

Модифікація наночастинок органічних пігментів як в результаті їх нуклеації за участю ПАП так і методом традиційної адсорбції ПАП на поверхню частинок пігменту забезпечує іммобілізацію на ній радикалоутворюючих центрів та ініціювання ними прищепленої полімеризації з поверхні наночастинок.

Дослідження кінетики розкладу пероксидних груп, іммобілізованих на поверхні наночастинок ФСП, у 1,4-діоксані та воді показало, що  $-OO-$  групи утворюють вільні радикали в результаті їхнього гомолізу. У водно-лужному розчині швидкість розкладу пероксидних фрагментів на поверхні наночастинок суттєво зростає (табл. 3), очевидно, внаслідок поляризуючого впливу на ВЕР-ланки іонізованих карбоксильних груп ПАП ВА-ВЕР-МК.

Ізотерми адсорбції (рис. 2), а також результати функціонального аналізу і ІЧ спектроскопії модифікованих наночастинок свідчать про утворення функціональної оболонки на їхній поверхні при нуклеації наночастинок в розчинах олігопероксидів у результаті адсорбції їх молекул. Більший вміст адсорбованого ПАП НВП-ВЕР-ДМАЕМ на поверхні наночастинок зумовлений його більшою поверхневою активністю, про що свідчить менший розмір наночастинок, отриманих за його участю, і, відповідно, збільшення їх загальної поверхні. Це підтверджують

Енергія активації розкладу пероксидних груп ВЕП у водно-аміачному середовищі (93 кДж/моль) зменшується, порівняно із ПАП в 1,4-діоксані (137 кДж/моль), очевидно, внаслідок значного зменшення кількості ступенів конформаційної свободи зв'язаної з поверхнею олігомерної молекули, про що свідчать термодинамічні характеристики розкладу пероксидних груп ПАП на поверхні наночастинок ФСП (табл. 4).

Таблиця 3

**Константи швидкості дисоціації ( $k_d$ ) пероксидних груп ПАП ВА-ВЕП-МК на поверхні наночастинок ФСП в органічному та водному середовищах (423К)**

1,4-діоксан		Вода (pH=10)	
[ВЕП-ланки], моль/л	$K_d \cdot 10^4, c^{-1}$	[ВЕП-ланки], моль/л	$K_d \cdot 10^4, c^{-1}$
0,04	2,27±0,1	0,04	28,9±1,2
0,08	2,03±0,2	0,08	30,0±2,0
0,12	2,10±0,2	0,12	30,5±0,8
		0,16	31,0±0,5

Це підтверджує порівняння значень ентропії активації розкладу пероксидних фрагментів ПАП в розчині 1,4-діоксану (17,5 Дж/моль·К), в водно-аміачному розчині (- 29,9 Дж/моль·К) та іммобілізованого на поверхні пігменту в водно-аміачному розчині ПАП (- 49,6 Дж/моль·К).

Таблиця 4

**Термодинамічні характеристики реакції розкладу пероксидних груп на поверхні ФСП**

\* - ентропія, ентальпія та стандартна вільна енергія активації розраховані для температури 353К

Наявність радикалоутворюючих центрів на поверхні наночастинок ФСП забезпечує їх цільову модифікацію методом прищепленої полімеризації та отримання стабільних водних і органічних суспензій (табл. 5 і 6).

Таблиця 5

**Характеристика вододисперсійної полімеризації стиролу, ініційованої наночастинами ФСП, отриманими нуклеацією за участю ПАП ВА-ВЕП-МА**

Швидкість полімеризації та конверсія пропорційні вмісту наночастинок пігменту, модифікованого ПАП, у вихідній суспензії. Порядок за ініціатором дорівнює 0,8 – 1,0, що свідчить про лінійний обрив ланцюгів і пояснює перебіг реакцій ініціювання та росту ланцюгів переважно в адсорбційних шарах наночастинок, що обмежує величину конверсії мономеру без додаткового емульгатора. У таблиці 5 наведено приклади формування функціональної гідрофільної полімерної оболонки із кополімеру НВП, акрилату метилового естеру поліетиленгліколю (ПЕГакр) з різною довжиною ланцюга поліетиленгліколю та бутилакрилату або гліцидил метакрилату.



### Характеристики полімеризації, ініційованої з поверхні наночастинок ФСП, отриманих нуклеацією за участю ПАП ВА-ВЕР-МА .

\* -  $T_{\text{полім.}}=333\text{K}$ ; \*\* -  $T_{\text{полім.}}=323\text{K}$ ; \*\*\* - ПЕГакр375 та ПЕГакр2000 - полі(етиленгліколь) монометилловий естер моноакрилат ( $M_n \sim 375$  та  $2000$  г/моль);

Вододисперсійна полімеризація, ініційована з поверхні наночастинок ФСП, сорбційно модифікованих ОМК, відбувається з високими швидкостями і до високих конверсій при кімнатній температурі та без додаткового емульгатора (табл. 7). Суттєве пониження температури ініціювання полімеризації пероксидними групами ОМК на поверхні наночастинок пояснюється зменшенням енергії активації розкладу пероксидних фрагментів ОМК у водно-аміачному середовищі ( $34,6$  кДж/моль).

Таблиця 7

### Характеристика вододисперсійної полімеризації, ініційованої з поверхні адсорбційно модифікованих ОМК наночастинок ФСП при $298\text{K}$ ( $\text{H}_2\text{O}:\text{мономери}=9:1$ )

Порядок швидкості полімеризації за ініціатором дорівнює одиниці, що свідчить про механізм лінійного обриву радикалів в результаті їх оклюзії на поверхні наночастинок.

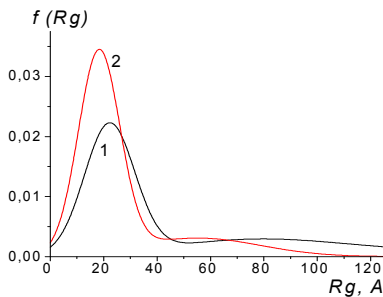


Рис. 6. Криві розподілу за розміром наночастинок ФСП (SAXS): 1 - отримані нуклеацією в присутності ПАП ВА-ВЕР-МА; 2 - цей же зразок після полімеризації НВП і ГМА, ініційованої з поверхні оболонки під час затравкової полімеризації, ініційованої з поверхні наночастинок, підтверджено ІЧ спектроскопією.

Наявність радикалів, утворених ПАП та мономерами при полімеризації, сприяє відриву рухливих атомів Гідрогену від молекул полімерів в розчині, що приводить до накопичення полімерних радикалів та їх рекомбінації з радикалами, іммобілізованими на поверхні хінакридонового червоного пігменту (ХЧП). У всіх випадках збільшення концентрації водорозчинного полімеру та додавання мономера збільшує ступінь прищеплення до поверхні ХЧП (рис. 7).

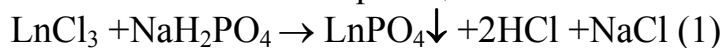
ТЕМ дослідження показали, що в результаті відбувається дезагрегація наночастинок порівняно з наночастинками вихідного пігменту. ІЧ спектри наночастинок ХЧП, модифікованих “прищепленням до”, підтверджують наявність основних функціональних груп прищеплених полімерних ланцюгів.

### Отримання та олігопероксидна функціоналізація нанорозмірних люмінофорів і сцинтиляторів та радикальні реакції з їхньої поверхні

Розмір наночастинок ФСП після полімеризації зменшувався (рис. 6), очевидно, внаслідок руйнування їхніх агрегатів. Причому, іммобілізація молекул ПАП на поверхні та формування функціональної полімерної оболонки на поверхні наночастинок забезпечує стабілізацію  $\epsilon$ -форми наночастинок ФСП, отриманих нуклеацією із розчину в сульфатній кислоті, навіть при підвищеній температурі.

Формування нової функціональної

Функціональні нанорозмірні люмінофори та сцинтилятори на основі солей  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}$  (Pr) та  $\text{GdF}_3$  синтезували седиментаційним методом за участю ПАП ВА-ВЕР-МА та НВР-ВЕР-ГМА як темплатів за реакціями:



Видно, що природа та концентрація ПАР визначають ефективний контроль розміру наночастинок та агрегатів з них, а також величини максимальної адсорбції олігомерних молекул на поверхні (табл. 8, рис. 8).

Таблиця 8

#### Характеристика наночастинок солей, отриманих в присутності ПАР

Можливість утворення сольових зв'язків катіонів на поверхні наночастинок з карбоксильними групами ПАП ВА-ВЕР-МА обумовлює його підвищену адсорбцію.

ІЧ спектри (рис. 9) свідчать про формування функціонального полімерного шару на поверхні наночастинок, причому інтенсивність смуг в області  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  та  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , які відносяться до валентних коливань  $-\text{CH}_2-$  та  $\text{C}=\text{O}$  відповідно, збільшується зі збільшенням концентрації ПАП в розчині при їх нуклеації. Із ТЕМ зображень (рис. 10) видно, що, на відміну від відомих, отримані наночастинок є практично сферичними. Результати рентгеноструктурного аналізу наночастинок, випалених при  $800^\circ\text{C}$ , показали, що їх розмір при цьому збільшується, а структура кристалічної ґратки з гексагональної стає моноклінною.

Розмір частинок за даними ТЕМ становить 50-100 нм, що узгоджується з розмірами, отриманими з рентгенограм. Наявність функціонального адсорбційного шару на поверхні наночастинок, адсорбційно модифікованих після випалення, підтверджено ІЧ спектроскопією. Величина максимальної адсорбції ПАП ВА-ВЕР-МА на випалених наночастинок складала приблизно 2,5%.

Швидкість розкладу пероксидних фрагментів молекул ПАП ВА-ВЕР-МА на поверхні частинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdF}_3$  не залежить від початкової концентрації частинок в 1,4-діоксані, тобто, розклад відбувається лише внаслідок їх гомолітичної дисоціації. Але розклад пероксидних фрагментів на поверхні частинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  з оболонкою з молекул ПАП НВР-ВЕР-ГМА (табл. 9) частково відбувається і за механізмом індукованого розкладу.

Таблиця 9

#### Константи швидкості дисоціації ( $k_d$ ) та індукованого розкладу ( $k_i$ ) пероксидних ланок ПАП НВР-ВЕР-ГМА та ВА-ВЕР-МА на поверхні наночастинок $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$ (при $423\text{K}$ )

Це можна пояснити відмінною від ПАП ВА-ВЕР-МА мікроструктурою цього олігомеру. Наявність у ньому блоків із ланок ВЕР, а також природа молекул ПАП НВР-ВЕР-ГМА на поверхні наночастинок, яка меншою мірою запобігає агрегації наночастинок в суспензії, сприяють підвищеній локальній концентрації ланок ВЕР та їх індукваному розкладу. Незважаючи на високе значення константи швидкості індукованого розкладу пероксидних фрагментів ПАП на поверхні частинок, значення константи сумарної швидкості їх розкладу є суттєво меншим від значень константи розкладу  $-\text{O}:\text{O}-$  груп ПАП ВА-ВЕР-МА. Це, очевидно, пояснюється як незначним внеском індукваного розкладу в сумарну швидкість так і меншим значенням константи швидкості гомолізу пероксидних груп цього ПАП і свідчить, що швидкість утворення вільних радикалів наночастинок, модифікованими

молекулами ПАП обох типів, визначається швидкістю гомолізу пероксидних груп на їхній поверхні.

Відсутність помітного індукованого розкладу ланок ВЕП наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdF}_3$  з оболонкою на основі ПАП ВА-ВЕП-МА та НВП-ВЕП-ГМА у водно-аміачному розчині пояснюється, на нашу думку, тим, що агрегації наночастинок і утворенню зон з підвищеною концентрацією ВЕП ланок, запобігає висока розчинність у воді та поверхнева активність досліджених ПАП.

Термодинамічні характеристики гомолізу пероксидних груп молекул ПАП на поверхні наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdF}_3$  (табл. 10) вказують на активуючий вплив поверхні порівняно з розкладом ПАП в розчині ( $E_a=140$  кДж/моль - ПАП ВА-ВЕП-МА та  $E_a=150$  кДж/моль - ПАП НВП-ВЕП-ГМА в діоксані) або на поверхні наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифікованих в результаті адсорбції ( $E_a=94$  кДж/моль). Ентропія активації гомолізу пероксидних груп свідчить про значну втрату ступенів свободи ланцюгів ПАП внаслідок їх адсорбції на поверхні наночастинок при їх утворенні і функціоналізації за участю ПАП. Природа середовища практично не впливає на розклад пероксидних ланок неіоногенного ПАП в оболонці на поверхні наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$ . При розкладі пероксидних груп оболонки ПАП ВА-ВЕП-МА спостерігається значне зменшення енергії активації розкладу пероксидних груп на поверхні. Суттєве зменшення величини ентропії активації від  $-35,5$  Дж/моль·К при розкладі у водно лужному середовищі до  $-42,5$  Дж/моль·К у порівнянні з розкладом в 1,4-діоксані (табл. 10) свідчить про вплив іонізованих карбоксильних груп на активацію пероксидних фрагментів, очевидно, внаслідок їх поляризації та жорсткого конформаційного стану олігомерної молекули на поверхні частинок, що різко зменшує можливість дисипації отриманої молекулою енергії.

**Термодинамічні характеристики розкладу пероксидних фрагментів молекул ПАП,  
імобілізованих на поверхні наночастинок**

Наявність та контрольована кількість імобілізованих на поверхні наночастинок пероксидних фрагментів, здатних до утворення вільних радикалів, один із яких адсорбований на поверхні, забезпечує перебіг прищепленої полімеризації, ініційованої з поверхні наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdF}_3$ . Швидкість полімеризації, ініційованої в органічній суспензії, залежить лише від концентрації ініціюючих пероксидних фрагментів і мало залежить від природи ПАП оболонки наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  (табл. 11).

**Характеристика полімеризації стиролу, ініційованої з поверхні наночастинок,  
модифікованих ПАП ВА-ВЕР-МА та НВП-ВЕР-ГМА в суспензіях ([стиролу]=4моль/л)**

\* - 1,4-діоксан, 350 К; \*\* водно-аміачний розчин, рН=10, 350К; \*\*\* - толуол, 353К

При полімеризації у водно-аміачній суспензії спостерігається вплив природи ПАП оболонки на швидкість полімеризації і максимальну конверсію мономеру. Збільшення швидкості полімеризації при ініціюванні пероксидними фрагментами аніонного ПАП на поверхні наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  можна пояснити збільшенням швидкості ініціювання в результаті низької енергії активації гомолізу пероксидних фрагментів. Порядок швидкості полімеризації за ініціатором у суспензіях при ініціюванні з поверхні наночастинок  $\text{LaPO}_4 \dots \text{Eu}^{3+}$  та  $\text{GdF}_3$  для обох типів адсорбованих ПАП дорівнює 0,4 – 0,6, що свідчить про протікання бімолекулярного обриву ланцюгів, що ростуть, та про прищеплення полістирольних ланцюгів до поверхні наночастинок. При збільшенні кількості наночастинок в суспензії зростає вміст прищепленого до поверхні полімеру, що вказує на перебіг полімеризації у поверхневих шарах за участю імобілізованих макрорадикалів. Контроль швидкості полімеризації та функціональності прищепленого полімеру при ініціюванні з поверхні наночастинок пігментів та люмінофорів можна здійснювати варіюванням складу мономерної суміші, концентрації наночастинок ініціатора та полярністю середовища, в якому відбувається полімеризація.

Прищеплення функціональних полімерних ланцюгів забезпечує спорідненість наночастинок до певних середовищ, реакційну здатність, біологічну толерантність, можливість кон'югації з антитілами для адресного розпізнавання та мічення клітин.

Все це обумовлює можливості їх використання як стабільних чорнил для друку з високою роздільною здатністю, світлопрозорих полімерних скінтіляторів та люмінофорів для детекції різних видів випромінювання, а також як маркерів і носіїв ліків для застосування в діагностиці та терапії.

**Шляхи практичного застосування органічних і полімер-мінеральних  
наночастинок з функціональною оболонкою**

Зменшення розміру, дезагрегація наночастинок пігментів та наявність функціональної полімерної оболонки на їх поверхні приводить до зменшення швидкості седиментації наночастинок ФСП на декілька порядків у воді та органічних суспензіях. Суспензії модифікованих ПАП наночастинок, отриманих нуклеацією, є більш стабільні ніж суспензії наночастинок після адсорбційної

модифікації ОМК чи вихідним ПАП, хоча і останні утворюють стабільні суспензії. Це забезпечує можливість їх використання в якості чорнил для струменевого друку.

Результати дослідження чорнил для струменевого друку з наночастинок ХЧП з прищепленою функціональною оболонкою наведені у табл. 12.

Таблиця 12

#### Оцінка якості чорнил для струменевого друку з наночастинок ХЧП у воді

\* - ДД – дуже добре; Д – добре; Н – нормально; \*\* - АК - акрилова кислота; ПАМ – поверхнево-активний мономер: N,N-діетиламаномоній 3 –(акрилоїлокси)-1-пропансульфонат

Цільова функціоналізація наночастинок ФСП надає можливість їх використання як міток патологічних клітин, як це показано на прикладі клітин меланоми (рис. 11), при діагностиці онкологічних захворювань або для дослідження перебігу протиракової терапії. Показана також можливість використання для цієї мети функціоналізованих наночастинок  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ , які світять в червоному діапазоні спектра, що розширює асортимент використовуваних міток.

Інтенсивність люмінесценції функціоналізованих наночастинок  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  залежить від природи та вмісту адсорбованої на їхній поверхні ПАР. Спектри збудження люмінесценції наночастинок  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ , синтезованих у присутності рициноксу та олігопероксиду НВП-ВЕР-ГМА, які є частково прозорими в УФ діапазоні, показано на рисунку 12. У випадку ПАП НВП-ВЕР-ГМА збільшення його вмісту на поверхні наночастинок послаблює інтенсивність люмінесценції при збудженні у смузї з перенесенням заряду. Інтенсивності випромінювання наночастинок, покритих ПАП, вищі ніж у непокритих наночастинок.

Це можна пояснити «заліковуванням» дефектів на поверхні наночастинок люмінофорів, покритих функціональною оболонкою.

Функціоналізовані олігопероксидами наночастинок  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  та  $\text{GdF}_3$  використано для полімеризаційного отримання полістирольних оптично прозорих сцинтиляторів для реєстрації рентгенівського та нейтронного випромінювання, відповідно. Полімеризаційне наповнення наночастинок забезпечує їх сумісність з полістирольною матрицею, рівномірність розподілу та збільшення вмісту при збереженні високої світло прозорості та інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора (рис. 13).

В спектрах люмінесценції спостерігається лише випромінювання люмінесцентних домішок полістиролу, що свідчить про передачу енергії рентгенівських квантів або нейтронів, поглинутої наночастинок, на полістирольну матрицю.

При введенні в полістирольну матрицю наночастинок  $\text{GdF}_3$  без полімерної оболонки прозорість полістирольного сцинтилятора зменшується на порядок (табл. 13). При використанні наночастинок з полістирольною оболонкою зменшення прозорості відбувається лише на 25%.

## ВИСНОВКИ

1. Уперше застосовано комплексний підхід до отримання функціоналізованих поверхнево-активними олігопероксидами (ПАП) забарвлених, люмінесцентних та сцинтиляційних органічних і полімер-мінеральних нанокомпозитів та досліджено реакції ініціювання і полімеризації з їхньої поверхні для формування з них стабільних суспензій.

2. Досліджено модифікацію наночастинок при їх нуклеації із розчинів за участю ПАП як темплатів або при адсорбції на поверхню наночастинок промислових пігментів та солей рідкісноземельних елементів молекулами ПАП та показано, що ці методи забезпечують контроль розміру наночастинок та їхніх агрегатів, іммобілізацію реакційних пероксидних та інших фрагментів на поверхні та утворення стабільних водних і органічних суспензій.

3. Встановлено, що синтез люмінесцентних наночастинок із розчинів солей рідкісноземельних елементів в присутності ПАП, забезпечує «заліковування» поверхневих дефектів нанокристалів, що підвищує інтенсивність свічення, на яку суттєво впливає природа і концентрація олігомеру.

4. Встановлено, що кінетичні закономірності радикалоутворення та прищепленої полімеризації, ініційованої модифікованими наночастинами, залежать від природи наночастинок, середовища та олігопероксидів, і показано, що прищеплена полімеризація забезпечує їх бажані гідрофільно-ліпофільні властивості, спорідненість до різних середовищ і захист від неконтрольованої агрегації в суспензіях.

5. Розроблено методи наповнення полімерних композитів наночастинами пігментів диспергуванням у розчині полімеру або радикальною блочною полімеризацією, досліджено колоїдно-хімічні та спеціальні фізичні властивості композитів та показано можливості їх практичного застосування як чорнил для струменевого друку, біологічно інертних маркерів ракових клітин та оптично прозорих полімерних сцинтиляторів.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Темплатний синтез і властивості люмінесцентних наночастинок  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  з олігопероксидною оболонкою / Шаповал О.В., Мітіна Н.Є., Волошиновський А.С., Малий Т.С., Вістовський В.В., Кулик Ю.О., Константинова Т.Є., Заїченко О.С. // *Наноструктурное материаловедение* - 2011. - №2. – С. 3-13 (*Дисертанту належить синтез нанорозмірних люмінесцентних полімер-мінеральних частинок пігменту на основі солей лантану, допованих рідкісноземельними елементами, модифікація їх поверхні олігопероксидами, дослідження кінетичних параметрів полімеризації, ініційованої з поверхні частинок та визначення фізико-хімічних характеристик*).
2. Синтез люмінесцентних нанокмпозитів  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  з функціональною полімерною оболонкою / Шаповал О.В., Мітіна Н.Є., Волошиновський А.С., Вістовський В.В., Заїченко О.С. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* - Харьков: Технологический центр, – 2011. - №4/5 (52). – С. 63. (*синтез люмінесцентних нанокмпозитів  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  з функціональною полімерною оболонкою методом нуклеації з розчинів, у присутності олігопероксидів як темплатів і модифікаторів поверхні одночасно*).
3. «Міцелярний синтез» нанорозмірних люмінесцентних частинок на основі  $\text{LnPO}_4$  за участі поверхнево-активних реакційноздатних олігомерів / Шаповал О.В., Мітіна Н.Є., М'якота О.С., Заїченко О.С., Волошиновський А.С., Вістовський В.В., Надашкевич З.Г. // *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. – 2011. – № 700. – С. 377-381. (*синтез нанорозмірних люмінесцентних і сцинтиляційних частинок пігменту на основі солей лантану, допованих рідкісноземельними елементами, модифікація їх поверхні олігопероксидами, дослідження кінетичних параметрів полімеризації, ініційованої з поверхні частинок та визначення фізико-хімічних характеристик*).
4. Шаповал О.В. Гомогенна нуклеація нанорозмірних фталоціанінових пігментів в присутності поверхнево-активних олігопероксидів / Шаповал О.В., Мітіна Н.Є., Братичак М.М., Заїченко О.С. // *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. –2010. – № 647. – С. 108-113. (*аналіз літературних джерел, проведення синтезу нанорозмірних частинок фталоціанінового пігменту, модифікованого олігопероксидами та проведення реакцій полімеризації, ініційованої з поверхні частинок*).
5. Oligoperoxide Based Physically Detectable Nanocomposites for Cell Targeting, Visualization and Treatment / A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, O. Shapoval, N. Boiko, R. Bilyy, R. Stoika, A. Voloshinovskii, D. Horak // *Bonsai Project Symposium. Breakthroughs in Nanoparticles for Bio-Imaging*, American Institute of Physics – 2010. – vol.1275 – P. 178-182 (*проведення синтезу нових люмінесцентних наночастинок з олігопероксидною оболонкою та обробка експериментальних результатів*).
6. Electronics excitations in  $\text{LuPO}_4\text{-Eu}$  and  $\text{LuPO}_4\text{-Pr}$  nanoparticles [Електронний ресурс] / V. Vistovskyy, T. Malyi, A. Voloshinovskii, A. Gektin, O. Shapoval, A. Zaichenko and N. Mitina // *HASYLAB Annual report* – 2010. – Режим доступу до журн. : [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2010/20101423.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101423.pdf) (*синтез нанорозмірних люмінесцентних частинок пігменту на основі солей лютецію допованих лантанідами*).
7. Intrinsic luminescence of  $\text{LaPO}_4$  nanoparticles upon UV and VUV excitation [Електронний ресурс] / V. Vistovskyy, T. Malyi, A. Voloshinovskii, O. Shapoval, A. Zaichenko and N. Mitina. // *HASYLAB Annual report* – 2010. – Режим доступу до журн. : [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2010/20101413.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101413.pdf) (*синтез нанорозмірних люмінесцентних і сцинтиляційних частинок пігменту на основі солей лантану, модифікація їх поверхні олігопероксидами, написано частину розділу на підставі власних результатів досліджень*).
8. Radiative relaxation of high energy excitations in  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  nanoparticles [Електронний ресурс] / O. Shapoval, A. Zaichenko, N. Mitina, V. Vistovskyy, T. Malyi, V. Zakordonskiy, and A. Voloshinovskii // *HASYLAB Annual report* – 2009. – Режим доступу до журн. : [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2009/2009769.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2009/2009769.pdf) (*синтез нанорозмірних люмінесцентних і сцинтиляційних частинок пігменту на основі солей лантану, модифікація їх поверхні олігопероксидами, визначення фізико-хімічних характеристик*).
9. Luminescent and scintillation functional polymer and polymer-mineral nanoparticles // A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shapoval, O. Myagota, A. Voloshinovskii, V. Vistovskii, R. Bilyy, R. Stoika, A. Tomin // 454 WE-Heraeus-Seminar [Polymer-Nano-Particles Interactions: Concepts, Observations and Applications]. Abstract Book, (Bad Honnef, Germany, March 28-31, 2010) / Phesikzentrum Bad Honnef – P. 78.

10. Radiative relaxation of high energy excitations in  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  nanoparticles // O. Shapoval, A. Zaichenko, N. Mitina, V. Vistovsky, T. Malyi, V. Zakordonskiy, and A. Voloshinovskii // 11<sup>th</sup> Europhysical Conference [Defects in Insulating Materials, EURODIM 2010]. Abstract Book, (Pecs, Hungary, July 12-16, 2010) / Research Institute for Solid State Physics and Optics – P. 254.

11. Synthesis and luminescence of  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  nanoparticles // V. Vistovsky, A. Shapoval, N. Mitina, T. Malyi, Z. Khapko, A. Zaichenko, A. Voloshinovskii // First International Conference [Luminescence of Lanthanides ICLL-1]. Abstract Book (Odessa, Ukraine, September 5–9, 2010) / A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine – P. 135.

12. Особливості поверхневої модифікації нанорозмірних органічних пігментів олігопероксидами та колоїдні системи на їх основі // О.В. Шаповал, Н.Є. Мітіна, М.М. Братичак, О.С. Заїченко // V науково-технічна конференція [Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості]. Тез допов. (Львів, 9-12 червня 2009) / НУ «Львівська політехніка» – С. 284-285.

13. Luminescent and plasmon detectable oligoperoxide based nanogel sensors for cell and bacteria binding and treatment // A. Zaichenko, N. Mitina, A. Shapoval, S. Trotsenko, Yu. Stetsishin, V. Vistovsky, R. Gamernyk, A. Voloshinovskii, N. Boiko, R. Stoika // 20<sup>th</sup> Anniversary World Congress [“Biosensors 2010”]. Book of Abstracts, (Glasgow, Great Britain, May 26–28, 2010) / University of Glasgow – P. 115.

14. Nanoscale magnetic, luminescent and plasmon detectable markers and drug delivery systems for cell recognition, labelling and treatment: oligoperoxide based synthesis // A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, A. Shapoval // BONSAI PROJECT SYMPOSIUM [Breakthroughs in Nanoparticles for Bio-Imaging]. Book of Abstracts, (Rome, Italy, April 8-9, 2010) / Research Centre of Frascati – P. 28.

15. Oligoperoxide based luminescent nanoparticles  $\text{LaPO}_4\text{...Eu}^{3+}$  // O. Shapoval, N. Mitina, M. Bratychak, O. Myagkota, A. Voloshinovskii, V. Vistovsky, A. Zaichenko // World Forum on Advanced Materials [POLYCHAR-19]. Book of Abstracts, (Kathmandu, Nepal, March 20-24, 2011) P. 65

16. Synthesis and luminescence of  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  nanoparticles / V. Vistovsky, A. Shapoval, N. Mitina, T. Malyi, Z. Khapko, A. Zaichenko, A. Voloshinovskii // The XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids [ISPCS-2010]. Abstract Book, (Lviv, Ukraine, June 6 – 9, 2010) / Ivan Franko National University – P. 118.

17. Синтез люмінесцентних наночастинок  $\text{LaPO}_4$  допованих катіоном  $\text{Eu}^{3+}$  за участю олігопероксидів // О.В. Шаповал, Н.Є. Мітіна, О.С. М'ягкота, О.С. Заїченко, А.С. Волошиновський, М.М. Братичак // I Міжнародна наукова конференція молодих вчених [Хімія та хімічні технології]. Тез допов. (Україна, Львів, 25-27 листопада 2010) / НУ «Львівська політехніка» – С. 32.

18. Целевой синтез функциональных наноразмерных люминофоров и сцинтилляторов // Н.Е. Митина, А.В. Шаповал, О.С. Мякота, В.В. Вистовский, А.С. Волошиновский, А.В. Гектин, С. Мешкова, А.С. Заиченко // Міжнародна наукова конференція [Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии]. Тез допов., (Харьков, Украина, 14-19 ноября 2010) / Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины – С. 29.

19. Гомогенна нуклеація нанорозмірних люмінесцентних частинок  $\text{LnPO}_4$  в присутності поверхнево-активних олігопероксидів // О.В. Шаповал, О.С. М'ягкота, Н.Є. Мітіна, А.С. Волошиновський, В.В. Вистовский, О.С. Заїченко // 13-а наукова конференція [Львівські хімічні читання]. Тези доп., (Львів, Україна, 28 травня–1 червня 2011) / Національний університет ім.І.Франка – С. Д7.

## АНОТАЦІЯ

**Шаповал О.В. Одержання та реакції модифікованих олігопероксидами нанорозмірних органічних і полімер-мінеральних пігментів. – Рукопис**

Дисертаційна робота на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2012.

Дисертаційна робота присвячена синтезу і цільовій функціоналізації органічних та полімер-мінеральних наночастинок пігментів в присутності поверхнево-активних олігопероксидів (ПАП) як темплатів і модифікаторів поверхні.



Формування на поверхні фталоціанінового синього пігменту (ФСП), отриманого із розчину пігменту у сульфатній кислоті, функціональної полімерної оболонки забезпечує утворення і стабілізацію  $\alpha$  кристалічної форми пігменту. Наночастинки ФСП мають розмір 4-35 нм і містять на поверхні незворотно іммобілізовані пероксидні групи, здатні до радикалоутворення. Термодинамічні параметри реакції розкладу пероксидних фрагментів на поверхні частинок у 1,4-діоксані та водно-аміачних розчинах вказують на активуючий вплив поверхні та полярності дисперсійного середовища на розклад пероксиду, що дозволяє ініціювати радикальну полімеризацію з поверхні в інтервалі температур 333 – 363К. Кількість прищепленого полімеру, при проведенні полімеризації методом «прищеплення до», залежить від природи і концентрації водорозчинного полімеру, а також, від здатності додаткового мономера утворювати в реакційному середовищі радикала з активним центром. Утворення прищепленої до поверхні функціональної полімерної оболонки забезпечує задані гідрофільно-ліпофільні властивості поверхні та агрегативну і седиментаційну стабільність суспензій у середовищах різної полярності. Отримання полімер-мінеральних наночастинок солей рідкісноземельних елементів за участю ПАП забезпечує «заліковування» дефектів поверхні нанокристалу і, в результаті, збільшення інтенсивності люмінесценції. Показана залежність розміру та форми отриманих наночастинок і кількості сорбованого полімеру на поверхні від природи та концентрації використовуваних ПАР. Отримання наночастинок органічних пігментів з функціональною оболонкою дозволяє використовувати їх в якості чорнил для струменевого друку, а наночастинок  $GdF_3$  – як наповнювачів полімерних сцинтиляторів для детекції рентгенівського та нейтронного випромінювання. Досліджено можливості використання функціоналізованих наночастинок ФСП та полімер-мінеральних наночастинок як люмінесцентних міток ракових клітин.

**Ключові слова:** поверхнево-активні олігопероксида, пігменти, наночастинки, прищеплена полімеризація.

## АННОТАЦІЯ

**Шаповал А.В. Получение и реакции модифицированных олигопероксидами наноразмерных органических и полимер-минеральных пигментов. – Рукопись.**

Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет “Львовская политехника”, Львов, 2012.

Диссертационная работа посвящена синтезу и целевой функционализации наночастиц фталоцианинового синего (ФСП) и хинакридонового пигментов и полимер-минеральных наночастиц солей редко земельных элементов,  $LaPO_4: Eu (Pr)$  и  $GdF_3$ , в присутствии поверхностно-активных олигопероксидов (ПАП) как темплатов и модификаторов поверхности. Псевдомицелярные структуры, образуемые молекулами ПАП в водных растворах, являются так называемыми темплатами, которые определяют размер и распределение частиц по размеру. Наночастицы ФСП с иммобилизованными на поверхности в результате необратимой адсорбции реакционноспособными пероксидными и другими функциональными группами имеют размер 4-35 нм. Формирование на поверхности фталоцианинового синего пигмента, полученного при нуклеации из раствора в серной кислоте функциональной полимерной оболочки обеспечивает образование и стабилизацию  $\alpha$  кристаллической формы пигмента. Формирование полимер-минеральных наночастиц солей редко земельных элементов в присутствии ПАП обеспечивает «залечивание» дефектов на поверхности образующихся

нанокристаллов. В зависимости от природы та концентрации ПАП разработанным методом могут быть получены функциональные наночастицы сферической формы при низких температурах. А необратимая адсорбция ПАП при нуклеации наночастиц в зонах повышенной локальной концентрации катионов в структурах, образуемых ПАП, обеспечивает иммобилизацию на их поверхности пероксидных радикалообразующих групп. Рассчитанные из экспериментальных данных константы скорости реакции и термодинамические параметры распада пероксидных фрагментов на поверхности частиц в 1,4-диоксане и водно-аммиачных растворах свидетельствуют об активирующем влиянии поверхности и полярности среды на распад пероксида, что дает возможность инициировать радикальную полимеризацию с поверхности в диапазоне температур 333 – 363К. Реакция распада пероксида на поверхности в изученном диапазоне температур и концентраций описывается кинетическим уравнением первого порядка, что указывает на протекание в основном гомолиза пероксидной группы. Количество привитого полимера при «прививке до» прямо пропорционально концентрации водорастворимого полимера и дополнительного мономера в реакционной системе. Вододисперсионная полимеризация идет с высокими скоростями до конверсий 55-100%. Инициирование полимеризации с поверхности приводит к получению наночастиц с привитыми функциональными полимерными цепями, которые определяют гидрофильно - липофильные характеристики наночастиц и обеспечивают агрегативную и седиментационную стабильность их суспензий, что определяет возможность их использования как чернил для струйной печати. Прививка к поверхности полимер-минеральных наночастиц сополимеров, совместимых с полимерной матрицей, обеспечило создание оптически прозрачных полимерных сцинтилляторов для детекции различных видов излучения, а прививка биосовместимых функциональных полимерных спейсоров - как меток раковых клеток.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные олигопероксиды, пигменты, наночастицы, привитая полимеризация.

## SUMMARY

**Shapoval O. Synthesis and reactions of nanosized organic and polymer-mineral pigments modified with oligoperoxides. – Manuscript.**

Thesis for a PhD degree in Chemical Sciences, specialty 02.00.06 – Chemistry of Macromolecular Compounds. Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2012.

This thesis is devoted to the synthesis and targeted functionalization of organic and polymer-mineral pigment nanoparticles in the presence of surface-active oligoperoxides (SAO) as templates and surface modifiers. The formation of functional polymeric shell on the phthalocyanine blue pigment (FBP) surface, obtained from pigment solution in sulfuric acid, provides the formation and stabilization of the pigment  $\alpha$ -crystalline form. FBP nanoparticles have the size of 4-35 nm and contain irreversibly immobilized peroxide groups on the surface, capable to radical formation. Thermodynamic parameters of decomposition reaction of peroxide fragments on the particle surface in the 1,4-dioxane and water-ammonium solutions indicate on activating influence of surface and polarity of dispersive media on the peroxide decomposition that provides initiation of radical graft polymerization in the temperature range 333 – 363K. Amount of grafted polymer at the “grafting to” polymerization depends on nature and concentration of water-soluble polymer as well as on capability of additional monomer to form radical with active center in the reaction media. Formation of grafted to the surface functional polymeric shell provides controlled hydrophilic-lipophilic properties of the surface and aggregative and sedimentation stability of the suspension in the media of various polarity. Obtaining the

polymer-mineral nanoparticles of the salts of rare earth elements in the presence of SAO provides “treatment” of the defects of nanocrystal surface and, as a result, increasing of luminescence intensity. Dependence of size and shape of obtained nanoparticles as well as amount of adsorbed polymer on the nature and concentration of used surfactants was shown. Obtaining the nanoparticles of organic pigments with functional shell provides their using as ink for ink-jet printing, and GaF<sub>3</sub> nanoparticles – as fillers of polymeric scintillators for X-ray and neutron emission detection. Application of functionalized FBP nanoparticles and polymer-mineral nanoparticles as luminescent labels of cancer cells was studied.

**Keywords: surface-active oligoperoxides, pigments, nanoparticles, graft polymerization**