

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 54.057; 544.77.051.7; 544.777

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

МІЦЕЛЯРНІ СТРУКТУРИ АМФІФІЛЬНИХ ДІЕСТЕРІВ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

© Хоменко О.І., Варваренко С.М., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Кудіна О.О., Чекайло М.В., Воронов С.А., 2012

Ацилуванням піромелітовим діангідридом первинного аліфатичного спирту та моноалкілового етеру поліетиленгліколю з різною довжиною ланцюгів синтезовано амфіфільні діестери піромелітової кислоти з регульованим гідрофільно-ліпофільним балансом. Завдяки біфільності нові амфіфільні ПАР розчиняються у полярних і у неполярних розчинниках і утворюють міцели та міцелярні агрегати, які можуть слугувати нанореакторами синтезу наночастинок срібла.

Ключові слова: амфіфільні діестери піромелітової кислоти, міцелярні структури, наночастинок срібла.

By acylation of primary aliphatic alcohols and polyethylene glycol mono alkyl ethers of different chains length with pyromellitic dianhydride was synthesized diesters of pyromellitic acid (DEPA) with controlled hydrophilic-lipophilic balance. Due to the diphility new amphiphilic surfactants are soluble in both polar and non-polar solvents with micelles and micellar aggregates formation which serves as nanoreactors for the synthesis of silver nanoparticles.

Key words: amphiphilic diesters of pyromellitic acid, micelle structure, silver nanoparticles.

Вступ

Постановка проблеми. Останніми роками одержання та дослідження нанорозмірних частинок металів та оксидів, зокрема срібла, привертають увагу через їхні унікальні властивості і можливості використання у медицині для створення бактерицидних препаратів, у електроніці, каталізі, для конструювання композитних матеріалів тощо [1, 2]. Відомий ряд методів їх одержання, один з яких передбачає одержання наночастинок металів, солей та оксидів, зокрема, міді, срібла, золота, відновленням прекурсорів у колоїдних системах у полярних і неполярних розчинниках з використанням полімерів і ПАР, здатних утворювати сферичні або несферичні міцели, гексагональні або кубічні фази, рідкі кристали [3, 4]. Цей метод передбачає використання міцел і міцелярних агрегатів як нанореакторів для проведення окисно-відновних процесів за участю прекурсорів-окисників та відновлювальних реагентів або використання як відновників фрагментів ПАР. Зокрема, поліоксетиленові фрагменти, які містяться у поліестерах або олігомерних ПАР, можуть слугувати відновниками [5]. Для створення нанореакторів найчастіше використовують олігомерні або полімерні ПАР, здатні утворювати прямі або зворотні міцели та міцелярні або супрамолекулярні агрегати, у яких відбувається синтез наночастинок. Разом з тим, макромолекули

полімерів або ПАР відіграють роль стабілізаторів наночастинок після їх утворення. Раніше цей метод застосовували для отримання наночастинок срібла у неполярних розчинниках з використанням амфифільних альтернативних гребінчастих деградабельних кополімерів, одержаних ацилуванням монометилових етерів поліетиленгліколів ланками малеїнового ангідриду (МА) у складі гребінчастих альтернативних кополімерів МА з α -олефінами [6]. Відомо, що полімери та олігомери, які входять до складу естерної групи, є деградабельними. Тому синтез олігомерних амфифільних ПАР, здатних утворювати міцели і міцелярні структури як у полярних, так і у неполярних середовищах, і які містять естерні деградабельні фрагменти, є актуальним питанням для одержання наночастинок срібла і застосування їх у медицині.

Метою представленої роботи є синтез деградабельних амфифільних олігомерних ПАР з регульованим ГЛБ з використанням реакцій ацилування первинного аліфатичного спирту та монометилового етеру поліетиленгліколю піромелітовим діангідридом, здатних до утворення міцел і міцелярних агрегатів у полярних і неполярних середовищах, які можуть слугувати нанореакторами для синтезу наночастинок срібла.

Експериментальна частина

Матеріали. Піромелітовий діангідрид (ПМДА) (Aldrich). Монометилові етери поліетиленгліколів з молекулярними масами M_r 350 (МПЕГ₃₅₀), 550 (МПЕГ₅₅₀), 750 (МПЕГ₇₅₀), вміст основної речовини > 98 % (Aldrich) та бутилцелозоль (БЦВ) (Aldrich) очищали відгонкою азеотропної суміші води з бензолом при 393 К. Триетиламін (ТЕА) (Aldrich), очищали вакуумною перегонкою. Первинні аліфатичні спирти (АС): 1-бутанол (Бут), 1-октанол (Окт), 1-деканол (Дец), 1-додеканол (Ддц) очищали за відомими методиками [7], цетиловий спирт (Цет) (Aldrich) використовували без очищення. Диметилформамід (ДМФА) (Aldrich) очищали висушуванням над КОН протягом 24 годин, потім над СаО 48 годин і відтак вакуумною перегонкою. Барвник малахітовий зелений (МЗ) (Aldrich) застосовували без очищення.

Синтез дієстерів піромелітової кислоти (ДЕПК) здійснювали послідовною взаємодією ПМДА з аліфатичними первинними спиртами та МПЕГ. На першій стадії у ДМФА розчиняли ПМДА та АС при їх мольному співвідношенні 1:1 і концентрації 2,0 моль/л у присутності ТЕА (0,02 моль/л) та термостатували при 353К до конверсії, близької до 99 %. На другій стадії у реакційну суміш вносили МПЕГ за еквімолярного співвідношення ПМДА і МПЕГ і термостатували при 353К до конверсії 97–99 %. Синтез проводили в умовах, які виключають присутність вологи, і в атмосфері аргону. Конверсію реагентів контролювали за вмістом СООН груп у продукті реакції, який визначали рН-метричним титруванням проб реакційної суміші. Після утворення ДЕПК з реакційної суміші відганяли розчинник ДМФА за пониженого тиску.

Вміст карбоксильних груп у продуктах реакції і повноту реакції естерифікації визначали прямим рН-метричним титруванням проб реакційної суміші, які відбирали протягом синтезу у кількості 0,6 мл, розводили у 20 разів ДМФА та титрували 0,1 н водним розчином гідроксиду натрію [8]. Частку карбоксилатних естерних груп у моноестері алкілпіромелітаті від загальної кількості карбоксильних і карбоксилатних груп (χ_{1COOR} , %) під час ацилування АС (1 стадії) визначали за формулою:

$$\chi_{1COOR} = \left[\frac{4m}{218} - \frac{V_1}{1000} N \right] / \frac{4m}{218} \cdot 100,$$

де V_1 – об'єм 0,1н розчину NaOH, який пішов на титрування карбоксильних груп у зразку моноестера, визначений за перегином на кривій титрування; m – початкова маса ПМДА, що містилась у зразку, взятому для аналізу, г; 218 – мол. маса ПМДА, г/моль; 4 – коефіцієнт, що відображає присутність 4 карбоксильних груп у молекулі піромелітової кислоти.

Вихід моноестеру алкілпіромелітату (V_1 , %) упродовж перебігу реакції та його вихід після завершення першої стадії визначали за формулою:

$$V_1 = \chi_{1COOR} / 25,0, \%$$

де 25,0 % – вміст естерних груп у моноестері алкілпіромелітаті при конверсії первинного спирту – 100 %.

Аналогічно визначали частку карбоксилатних естерних груп у діестері (алкілполіоксиетил) алкілпіромелітаті від загальної кількості карбоксильних і карбоксилатних груп у піромелітаті (Ch_{2COOR} , %) під час ацилування моноалкілового етеру поліетиленгліколю (2 стадії).

Вихід ДЕПК (алкілполіоксиетил) алкілпіромелітату (B_2 , %) протягом перебігу реакції та вихід амфіфільного діестеру піромелітової кислоти після завершення другої стадії визначали за формулою:

$$B_2 = Ch_{2COOR} / 50,0, \%$$

де 50,0 % – вміст естерних груп у діестері (алкілполіоксиетил)-алкілпіромелітаті при конверсії первинного спирту і моноалкілового етеру поліетиленгліколю – 100 %.

ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є (ФПЧ) амфіфільних ДЕПК знімали у тонкому шарі, нанесеному з бензольного розчину на таблетку калій броміду за допомогою приладу Thermo Scientific Nicolet Fourier Transform Infrared Spectrometer у діапазоні 400–4000 cm^{-1} з компенсацією атмосферного CO_2 і H_2O .

ПМР-спектроскопія. ПМР-спектри одержували у дейтероацетоні на ПМР спектрометрі Varian Inova на частоті 500 МГц. ПМР з градієнтом по осі Z при 298К. Розчинник містив внутрішні стандарти.

Синтез наночастинок срібла здійснювали у розчинах органічних розчинників ДЕПК (1÷50 % мас), у які додавали еквімолярні до фрагментів алкілполіетиленгліколю кількості прекурсора $[Ag(NH_3)_2]OH$ за кімнатної температури протягом 24–160 годин у запаєних ампулах. Перед запаюванням ампул розчини перемішували та барботували аргон. Прекурсор $[Ag(NH_3)_2]OH$ готували безпосередньо перед експериментом за методикою [5]. Формування наночастинок срібла підтверджували спектрами поглинання в інтервалі λ 330–800 нм та даними СЕМ.

Спектри поглинання бензольних розчинів ДЕПК з солюбілізованим водорозчинним барвником малахітовим зеленим та розчинів нанорозмірного срібла, а також водних розчинів ДЕПК з солюбілізованим барвником суданом у видимій області світла знімали на спектрофотометрі ЮНИКО 1201 за 293К у поліпропіленових та скляних кюветах.

СЕМ мікрофотографії наночастинок срібла одержували за допомогою растрового вимірювального електронного мікроскопа з камерою високого вакууму РЕМ-106И фірми Selmi з використанням давача реєстрації вторинних електронів з прискорювальною напругою 20,0 kV. Зразки наночастинок срібла для досліджень СЕМ поміщали на алюмінієві підкладки та здійснювали наплення міддю.

Мікронзондовий аналіз зразків наночастинок срібла, оснований на збудженні енергетичним пучком електронів хімічних елементів, які після збудження випромінюють характеристичне рентгенівське випромінювання, проводили на приладі РЕМ-106И. Характеристичне рентгенівське випромінювання срібла реєстрували за допомогою енергодисперсійного аналізатора ЕДАР.

Результати і обговорення

Синтез нових амфіфільних ПАР – діестерів піромелітової кислоти здійснювали послідовним ацилуванням піромелітовим діангідридом первинного аліфатичного спирту та моноалкілового етеру поліетиленгліколю (рис.1).

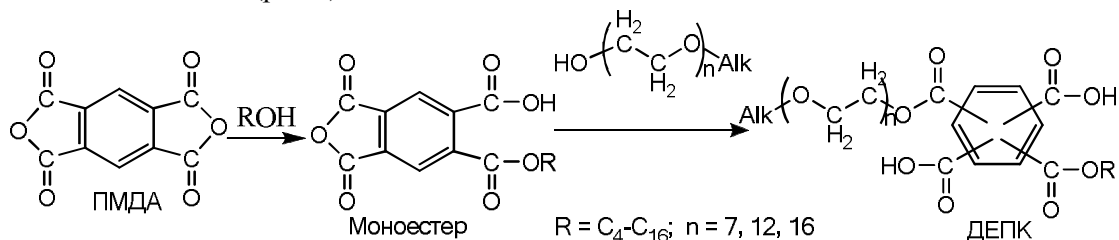


Рис. 1. Схема синтезу амфіфільних діестерів піромелітової кислоти

Контроль ступеня перетворення ангідридних груп у естерні в результаті взаємодії як з АС, так і з моноалкіловим етером поліетиленгліколю здійснювали рН-метричним титруванням. Синтез проводили до конверсії АС або моноалкілового етеру поліетиленгліколю 80–99 % (табл. 1).

Про повноту перебігу реакції ацилування свідчить задовільний збіг значень молекулярних мас ДЕПК, визначених гель-проникною хроматографією з розрахованими значеннями, та невелика полідисперсність (табл. 2).

Таблиця 1

Конверсія реагентів як частка естерних карбоксилатних С(О)О- груп від загальної кількості С(О)О груп та кінцевий вихід амфифільного ДЕПК, %

| Амфифільний ДЕПК | Частка естерних С(О)О- груп, %, після | | Вихід амфифільного ДЕПК | ГЛБ* |
|--------------------------------|---------------------------------------|----------|-------------------------|------|
| | 1 стадії | 2 стадії | | |
| Окт-МПЕГ ₃₅₀ -ПМДА | 24,5 | 49,0 | 99,0 | 11,4 |
| Окт-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | 24,8 | 48,5 | 97,0 | 13,0 |
| Окт-МПЕГ ₇₅₀ -ПМДА | 25,0 | 47,0 | 94,0 | 14,4 |
| Окт-МПЕГ ₁₁₀₀ -ПМДА | 26,0 | 40,0 | 80,0 | 17,0 |
| Окт-БЕГ-ПМДА | 25,0 | 49,0 | 99,0 | 7,8 |
| Бут-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | 24,5 | 49,8 | 99,0 | 14,9 |
| Дец-МПЕГ ₃₅₀ -ПМДА | 24,8 | 47,0 | 94,0 | 10,4 |
| Дец-МПЕГ ₃₅₀ -ПМДА | 24,0 | 45,0 | 90,0 | 9,3 |
| Цет-МПЕГ ₃₅₀ -ПМДА | 23,7 | 42,0,0 | 84,0 | 7,4 |

*ГЛБ розраховано для випадку неіонізованих карбоксильних груп.

Таблиця 2

Молекулярні маси ДЕПК, визначені гель-проникною хроматографією, та теоретичні

| Зразок ДЕПК | Мол. маса розрахована, г/моль | Гель-проникна хроматографія | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|------------------|
| | | M _w | M _n | Полідисперсність |
| Бут-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | 842 | 701 | 870 | 1,2 |
| Окт-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | 898 | 928 | 1015 | 1,1 |
| Цет-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | 1010 | 1135 | 1341 | 1,2 |

Склад ДЕПК підтверджували ФПЧ-спектрами (рис. 2) та ПМР-спектрами.

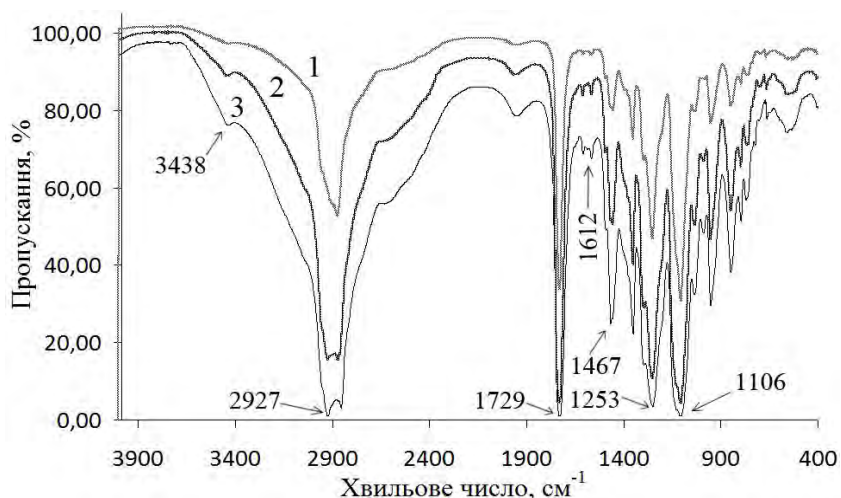


Рис. 2. ФПЧ-спектри ДЕПК з різною довжиною ліпофільних ланцюгів: 1 – Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА; 2 – Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, 3. Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА

Наявність смуг поглинання на ФПЧ-спектрах, які відповідають метильним та поліметиленовим ланцюгам, ароматичним циклам, естерним групам, естерним фрагментам поліоксидетиленових ланцюгів, підтверджують структуру синтезованих ДЕПК (табл. 3).

Таблиця 3

**Характеристика ФПЧ спектрів ДЕПК з різною довжиною ліпофільних ланцюгів
Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА**

| Хвильове число, см ⁻¹ | Група | Хвильове число, см ⁻¹ | Група |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 3426 ÷ 3438 | ароматика | 1467 ÷ 1456 | CH ₂ (алкіл) |
| 2927 ÷ 2921 | CH ₃ (алкіл) | 1253 ÷ 1249 | C-O- (естер) |
| 2854 ÷ 2869 | CH ₂ (алкіл) | 1106 ÷ 1105 | C-O-C (естер) |
| 1729 ÷ 1727 | C=O (естер) | 760 ÷ 750 | CH ₂ (алкіл) |
| 1612 ÷ 1616 | ароматика | | |

ПМР спектри зразків Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рис. 3) охарактеризовані у табл. 4. На ПМР спектрах трьох наведених зразків спостерігаються сигнали метильних протонів А в алкільних замісниках із зсувом 0,92–0,95 мч або 0,85–0,88 мч. Ці протони рівноцінні й проявляються як триплети з розщепленням на протонах В. Протони В проявляються зі зсувом 1,38–1,47 мч у вигляді мультиплету в результаті розщеплення на протонах А і С.

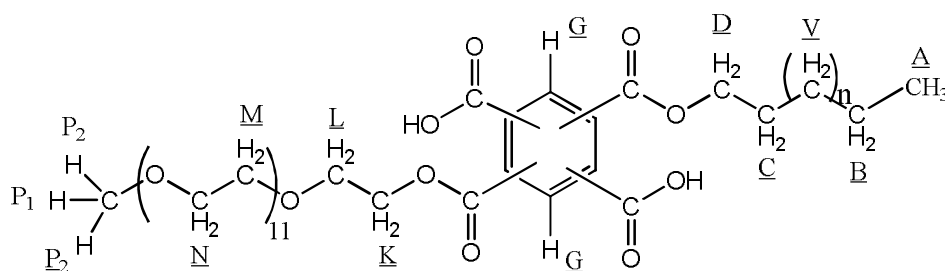


Рис. 3. Структура ДЕПК: Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА ($n=0$), Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА ($n=3$), Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА ($n=11$)

Сигнали протонів С у бутильному алкілі зразка Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА проявляються зі зміщенням 1,69–1,75 мч як мультиплет в результаті розщеплення при взаємодії з протонами В і D. У спектрах Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА та Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА з довшими алкільними замісниками сигнали протонів С, які перебувають у положенні 2, як і у спектрі Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, проявляються як мультиплети зі зміщеннями 1,71–1,76 мч (у C₈H₁₇) та 1,72–1,78 мч (у C₁₆H₃₃). Зсуви сигналів протонів D, в алкільних замісниках естерів приблизно однакові, що пояснюється їх розташуванням у положенні 1 біля карбоксилатної групи, і проявляються як мультиплети 4,28–4,33 мч.

В алкільних замісниках Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА та Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА протони В та V проявляються зі зсувом 1,27–1,45 мч, для яких визначено спільний інтеграл. Два протони ароматичного ядра ДЕПК проявляються у вигляді мультиплету із зсувом 7,9–8,5 мч. Сигнали протонів К у всіх трьох зразках проявились у вигляді мультиплету з однаковим зміщенням, у зразку Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА – у дещо ширшому діапазоні (табл. 4).

Сигнали протонів у оксидетильованому ланцюгу залишку МПЕГ₅₅₀ М+N проявляються зі зміщенням 3,57 мч у всіх трьох діестерах у вигляді розширеної смуги, очевидно, унаслідок розщеплення на М та N. Сигнали протонів метильної групи у метоксильному фрагменті ланцюга МПЕГ₅₅₀ у всіх зразках вказують на їх нерівноцінність і охарактеризовані як один протон P₁ із зсувом 2,94 мч або 2,93 мч і два протони P₂ із зсувом 3,28 мч або 3,30 мч. Сигнал із зсувом 2,04 мч належить до протонів розчинника – ацетону у дейтероацетоні, а залишки розчинника ДМФА проявляються зі зсувом 2,77 мч. З табл. 4 визначено, що співвідношення інтеграла сигналу протона С у метиленових групах алкільних замісників, які прийнято за 1,0 (рис. 3, табл. 4), I_C/2 до сигналу

протона у оксиетиленових фрагментах, протони яких позначені М і N дорівнює: у Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА: $[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,00/2]:[22,17/44]=1,00$, де 44 – кількість протонів; у Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА: $[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,00/2]:[23,25/44]=0,94$; у Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА: $[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,03/2]:[26,05/44]=0,88$.

Такі співвідношення протонів свідчать про задовільний вихід продуктів реакцій ацилування первинних спиртів 1-октанолу і цетилового спирту і МПЕГ₅₅₀–Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА і Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА. У випадку дієстеру Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА відбувається повна конверсія як 1-бутанолу, так і МПЕГ₅₅₀, і їх співвідношення у дієстері є еквівалентним, що свідчить про ефективність нового методу одержання амфифільних ПАР, а саме – ацилуванням піромелітовим діангідридом алифатичного спирту та метилового етеру поліетиленгліколю з різною довжиною ланцюгів.

Використання первинних алифатичних спиртів з різною довжиною поліетиленового ланцюга дає змогу варіювати довжину ліпофільного фрагмента амфифільного ПАР, а використання МПЕГ з різною молекулярною масою дозволяє варіювати довжину гідрофільного фрагмента. Варіювання довжини ліпофільних і гідрофільних фрагментів і їх співвідношення дало змогу одержати амфифільні ДЕПК із заданим ГЛБ (табл. 1, 5).

Таблиця 4

Характеристика ПМР спектрів ДЕПК з протонами, позначеними на рис. 3

| Зразок | Бут-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | | | | | | | | | | |
|----------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|------|----------------|----------------|
| | Позначення протонів | А | В | С | D | G | К | L | M+N | P | |
| | | | | | | | | | | P ₁ | P ₂ |
| Зсув, мч | 0,92-0,95 | 1,38-1,47 | 1,70-1,75 | 4,29-4,33 | 7,90-8,45 | 4,40-4,45 | 3,80 | 3,45-3,64 | 2,93 | 3,28 | |
| Інтеграл | 1,24 | 1,00 | 1,00 | 0,97 | 0,64 | 0,85 | 23,36 | 0,18 | 0,82 | | |
| Зразок | Окт-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | | | | | | | | | | |
| | Позначення протонів | А | В+V | С | D | G | К | L | M+N | P | |
| | | | | | | | | | | P ₁ | P ₂ |
| Зсув, мч | 0,85-0,88 | 1,28-1,45 | 1,71-1,76 | 4,3 | 7,9-8,5 | 4,45 | 3,79 | 3,40-3,67 | 2,94 | 3,30 | |
| Інтеграл | 1,15 | 5,23 | 1,00 | 1,17 | 0,81 | 0,96 | 23,56 | 0,19 | 0,81 | | |
| Зразок | Цет-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА | | | | | | | | | | |
| | Позначення протонів | А | В+V | С | D | G | К | L | M+N | P | |
| | | | | | | | | | | P ₁ | P ₁ |
| Зсув, мч | 0,85-0,88 | 1,27-1,45 | 1,72-1,78 | 4,3 | 7,98-8,5 | 4,45 | 3,79 | 3,57 | 2,94 | 3,28 | |
| Інтеграл | 1,24 | 17,94 | 1,03 | 1,42 | 0,7 | 1,02 | 1,9 | 26,63 | 0,10 | 0,82 | |

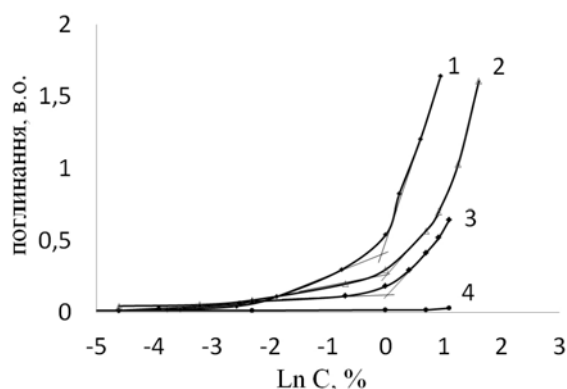


Рис. 4. Залежність інтенсивності поглинання бензольних розчинів із солюбілізованим барвником МЗ від концентрації ДЕПК при $\lambda=480$ нм: 1 – Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА; 2 – Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА; 3 – Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА; 4 – МПЕГ₅₅₀-ПМДА

Одержані амфифільні ДЕПК розчиняються як у полярних розчинниках, зокрема у водних середовищах, так і у неполярних – бензолі, толуолі. У водних розчинах і органічних розчинниках ДЕПК формують міцели і міцелярні агрегати, які здатні солюбілізувати речовини гідрофільної або

ліпофільної природи, нерозчинні в цих розчинниках. Зокрема, бензольні розчини ДЕПК солюбілізують (колоїдно розчиняють) нерозчинний у бензолі барвник малахітовий зелений, що використано для встановлення ККМ у бензольних розчинах ДЕПК. На спектрах поглинання МЗ у бензольних розчинах ПАР спостерігали дві характерні для МЗ смуги при λ 430 нм і 640 нм, що узгоджується з літературними даними [9]. У бензолі кількість солюбілізованого МЗ зростає симбатно концентрації амфифільного ДЕПК (рис. 4). Якщо концентрації ПАР у бензолі відповідають ККМ і більші, солюбілізація стрімко збільшується, про що свідчить різке зростання інтенсивності поглинання на спектрах (рис. 4). Концентрація ДЕПК, за якої починається стрімке збільшення інтенсивності поглинання на спектрах, прийнята як ККМ у бензольних розчинах (рис. 4, табл. 5).

Таблиця 5

ККМ у бензольних розчинах ДЕПК та ГЛБ

| № з/п | Ліпофільний фрагмент | Гідрофільний фрагмент | ККМ, ммоль/л | ГЛБ | № з/п | Ліпофільний фрагмент | Гідрофільний фрагмент | ККМ, ммоль/л | ГЛБ |
|-------|---------------------------------|-----------------------|--------------|------|-------|----------------------------------|-----------------------|--------------|------|
| 1 | -C ₄ H ₉ | МПЕГ ₅₅₀ | 11,9 | 14,9 | 5 | -C ₁₆ H ₃₃ | МПЕГ ₅₅₀ | 9,2 | 9,2 |
| 2 | -C ₈ H ₁₇ | МПЕГ ₃₅₀ | 33,5 | 11,4 | 6 | -C ₁₆ H ₃₃ | МПЕГ ₇₅₀ | 4,8 | 10,6 |
| 3 | -C ₈ H ₁₇ | МПЕГ ₅₅₀ | 10,6 | 13,0 | 7 | -C ₈ H ₁₇ | БЦВ | 5,8 | |
| 4 | -C ₈ H ₁₇ | МПЕГ ₇₅₀ | 4,9 | 14,4 | | | | | |

Цікаво, що солюбілізація МЗ у бензольних розчинах відбувається тільки за наявності міцел або міцелярних агрегатів. Якщо немає ліпофільного фрагмента – алкільного ланцюга – у молекулі моноестеру, що одержували при взаємодії ПМДА та МПЕГ₅₅₀ – ПМДА-МПЕГ₅₅₀, не утворюються міцели у бензолі, про що свідчить мала інтенсивність поглинання у спектрах їх розчинів з МЗ порівняно з амфифільними ДЕПК (рис. 4, крива 4).

Визначено, що зростання довжини гідрофільного поліоксиетиленового ланцюга МПЕГ від МПЕГ₃₅₀ до МПЕГ₅₅₀ і МПЕГ₇₅₀ у молекулі ДЕПК з ліпофільним ланцюгом однакової довжини – C₈H₁₇, приводить до зменшення ККМ у бензолі – відповідно, 33,5 ммоль/л, 10,6 та 4,9 ммоль/л (табл. 5, пп. 2, 3, 4) та з -C₁₆H₃₃ ККМ – 9,2 ммоль/л та 4,8 ммоль/л (табл. 5, пп. 5, 6).

Разом з тим, помітне зростання довжини ліпофільного алкільного замісника (від -C₄H₉ до -C₁₆H₃₃) при однаковій довжині гідрофільного ланцюга суттєво не впливає на величину ККМ у бензолі: при МПЕГ₅₅₀, відповідно 11,9 ммоль/л 10,6 ммоль/л та 9,2 ммоль/л (табл. 5, пп. 1, 3, 5) та при МПЕГ₇₅₀ – 4,9 ммоль/л та 4,8 ммоль/л (табл. 5, пп. 4, 6).

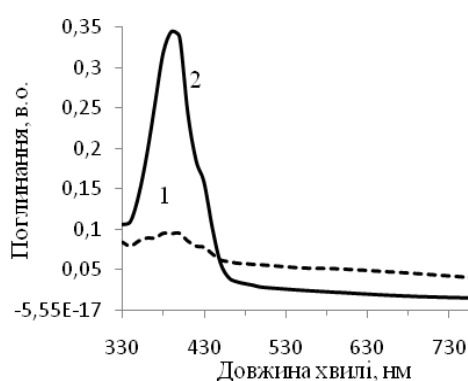


Рис.5. Спектри поглинання наночастинок срібла, одержаних у бензольних розчинах ДЕПК: 1 – у 10 % розчині Окт-МПЕГ₃₅₀-ПМДА; 2 – у 10 % розчині Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА

Міцелярні структури, які утворюються у бензольних розчинах ДЕПК або у хлороформі, використані як нанореактори для окисно-відновних процесів і формування нанорозмірних частинок срібла. Нанорозмірне срібло у присутності ПАР, що містять ланцюги поліоксиетилену, формується унаслідок окисно-відновних реакцій за участю оксietiленових ланок [5]. Утворення наночастинок срібла підтверджували спектрами поглинання (рис. 5). Поглинання при λ 400 нм свідчить про

утворення нанорозмірного срібла [10]. Помітно, що спектр поглинання близько λ 420–430 нм розширюється у вигляді плеча, що свідчить про деяке агрегування наночастинок [10, 11].

З рис. 5 видно, що інтенсивність поглинання колоїдним сріблом при λ 400 нм, одержаного у бензольних розчинах Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, суттєво більша, ніж у розчині Окт-МПЕГ₃₅₀-ПМДА (за однакової відсоткової концентрації ДЕПК і прекурсора), що свідчить про більшу кількість Ag^0 . Очевидно, що більша кількість срібла утворюється у мицелярних агрегатах з більшим загальним об'ємом гідрофільної частини, яку формують довші гідрофільні ланцюги МПЕГ₅₅₀. За умови більшого загального об'єму гідрофільних «нанореакторів» кількість солнобілізованого водного розчину прекурсора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ зростає. Це пояснює зростання концентрації наносрібла симбатно до концентрації оксиетиленових ланок у мицелярному агрегаті як у нанореакторі, що утворює ПАР з довшими поліоксиетиленовими ланцюгами МПЕГ₅₅₀ (рис.5, крива 2).

З використанням методу мікрозондового аналізу отримано спектр характеристичного рентгенівського випромінювання з частинок нанорозмірного срібла, нанесених на алюмінієву підкладку (в точці А на рис. б, б), який складається зі спектрів двох елементів: Ag і Al. Хімічний елемент Ag представлений лініями з енергіями $E_{L\alpha 1}=2,984$ кеВ, $E_{L\beta 1}=3,151$ кеВ та $E_{L\beta 2}=3,348$ кеВ, що свідчить про наявність частинок срібла. Хімічний елемент Al представлений лінією з енергією $E_{K\alpha}=1,486$ кеВ. Поява його у спектрі зумовлена великим діаметром електронного пучка ($D_{\text{пучка}} \approx 1 \mu\text{м}$), який набагато перевищує розміри наночастинок срібла у досліджуваній точці [12].

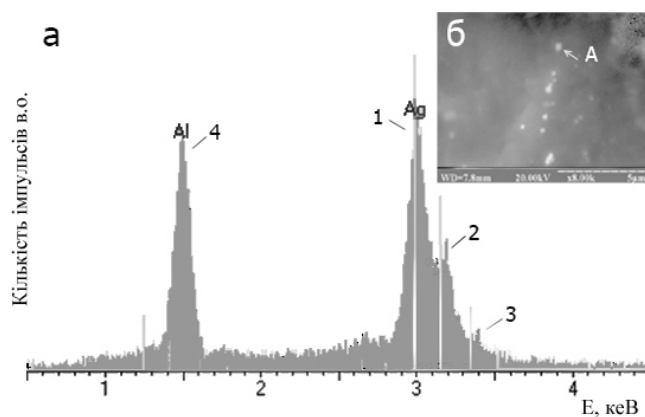


Рис.6. Результати мікрозондового аналізу наночастинок срібла, отримані за допомогою РЕМ-106ІІ:
а – рентгенівський характеристичний спектр наночастинок срібла, одержаних у 10 % розчині Окт-МПЕГ₃₅₀- ПМДА в хлороформі (лінії 1,2,3), розміщених на алюмінієвій підкладці (лінія 4);
б – мікрофотографія наночастинок срібла

Наведені дані свідчать про утворення нанорозмірного срібла у розчинах амфіфільних ПАР ДЕПК, мицелярні структури яких використано як нанореактори.

Висновки

Послідовною взаємодією ПМДА з первинним аліфатичним спиртом та моноалкіловим етером поліетиленгліколю одержано нові амфіфільні ПАР – дієстри піромелітової кислоти. Варіювання довжини ланцюга аліфатичного спирту дає змогу змінювати величину ліпофільного фрагмента, довжини моноалкілового етеру поліетиленгліколю – величину гідрофільного фрагмента, а співвідношення ліпофільного та гідрофільного фрагментів – величину ГЛБ амфіфільного ПАР. Одержані дієстри піромелітової кислоти розчиняються як у водних, так і у органічних середовищах та утворюють мицели і мицелярні агрегати. В органічних розчинниках мицелярні агрегати амфіфільних ДЕПК використано як нанореактори синтезу наночастинок срібла.

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд І.Е. Наночастиці металлов в полімерах. – М.: Хімія, 2000. – 671 с. 2. А. Помогайло Д. Металлополімерные наноконкомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. ж. (журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 64–73. 3. Andersson M., Alfredsson V., Kjellin P. and Palmqvist A.-E.-C. Macroscopic Alignment of Silver Nanoparticles in Reverse Hexagonal Liquid Crystalline Templates //

Nano Letters, American Chemical Society. – 2002. – V.2. – №12. – P.1403–1407. 4. Self assembly- Ed. Brian H. Robinson. – Amsterdam:IOS Press. – 2002. – 197 p. 5. Voronov A. Kohut S. Vasylyev W. Peukert. Mechanism of silver ion reduction in concentrated solutions of amphiphilic invertible polyesters in non-polar solvent at room temperature // Langmuir. – 2008. – Vol. 24(21). – P 12587–12594. 6. Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Козут А.М., Воронов С.А. Амфифільні гребінчаті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла // Доповіді НАН України. – 2010. – № 7. – С.120–125. 7. Органические растворители / Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддис Д. и др. – М.: Иностранная литература. – 1976. – 541 с. 8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1978. – 416 с. 9. Н.Б. Перевошикова, Ю.А. Азиатцева Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2010. – Вып. 2. – С. 54–65. 10. Ганеев А., Ряснянский А.И., Камалов Ш.Р., Кодиров М.К., Усманов Т. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // Журнал технической физики. – 2002. – Т.72. – Вып.7. – С. 95–99. 11. Карпов С.В. Оптические и нелинейно-оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами: дис. ...д-р физ.-мат. наук: 01.04.05. – Красноярск, 2003. – 286 с. 12. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р. Микроанализ и растровая электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

УДК 544.23.057; 544.25.057; 544.77.051; 678.6/7

А.І. Попадюк, Н.Ю.Соломко, С.М. Варваренко, А.С. Воронов, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

КОВАЛЕНТНО ЗШИТІ КОЛОЇДОСОМИ ТА ПІКЕРІНГ-ЕМУЛЬСІЇ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНИХ ПІКЕРІНГ-СТАБІЛІЗАТОРІВ

© Попадюк А.І., Соломко Н.Ю., Варваренко С.М., Воронов А.С., Будішевська О.Г.,
Воронов С.А., 2012

Пероксидовані полістирольні латексні частинки, які містять ковалентно прищеплений шар емульгатора-ініціатора солі полі(5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін-альт-малеїнової кислоти), використано як пікерінг-стабілізатори для одержання пероксидованих пікерінг-емульсій олія-вода, на основі яких радикальною кополімеризацією сформовано ковалентнозшиті колоїдосоми. Досліджено залежності стабільності пікерінг-емульсії від рН дисперсійного водного середовища та структури колоїдосом від умов синтезу.

Ключові слова: пероксидовані пікерінг-стабілізатори, пероксидовані пікерінг-емульсії, колоїдосоми.

Peroxidized polystyrene latex, that exhibit covalently grafted surface layer of poly(5-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexane-3-in-alt-maleic acid) inicator-surfactant, was employed as Pickering-stabilizer to form oil-in-water peroxidized Pickering-emulsions. On the latter basis, covalently-grafted colloidosomes were obtained by the means of free-radical copolymerization. Stability of formed Pickering-emulsions was determined as a function of pH. Colloidosome structure studies were carried for different initial synthesis compositions.

Key words: peroxidized Pickering-stabilizers, peroxidized Pickering-emulsions, colloidosomes.

Вступ

Постановка проблеми та аналіз останніх публікацій. Розвиток методів одержання різноманітних колоїдних систем особливо важливий для створення сучасних матеріалів та техно-