УДК 678./8; 678:66.08/09

О. Шаповал[1], О.М'ягкота[1], Н. Мітіна[1], З. Надашкевич[1] ,
В. Вістовський[2], А. Волошиновський[2], О. Заіченко[1]
[1]Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії
[2]Національний університет імені Івана Франка,
кафедра експериментальної фізики

НОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ОПТИЧНО ПРОЗОРІ СЦИНТИЛЯТОРИ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК GdF_3

Ó Шаповал О., М'ягкота О., Мітіна Н., Надашкевич З., Вістовський В., Волошиновський А., Заіченко О., 2012

Наведено результати дослідження цільового седиментаційно-міцелярного синтезу нових нанорозмірних функціональних частинок GdF_3 за участю поверхнево-активних пероксидовмісних олігомерів. Розроблені підходи дають можливість отримувати частинки заданого розміру, з полімерною оболонкою, яка є прозорою для випромінювання та містить заданий набір функціональних груп. Наявність полімерної оболонки на поверхні таких наночастинок зумовлює їх сумісність з полімерною матрицею, рівномірний розподіл в ній, підвищений ступень наповнення, що забезпечує можливість їх використання для високоефективних оптично прозорих полістирольних сцинтиляторів для реєстрації нейтронного випромінювання

Ключові слова: функціональні наночастинки, темплатний синтез, поверхнево-активні олігопероксиди.

The paper presents results of study of the targeted sedimentational-micellar synthesis of new GdF3 functional nanoparticles using surface-active peroxide oligomers. The developed approaches allow obtaining particles of a defined size with polymeric shell that is transparent for emission and contains defined set of functional groups. Presence of polymeric shell on the surface of such nanoparticles determines their compatibility with polymeric matrix, uniform distribution inside it and enhanced filling level that provides possibility of their application for high-performance optically transparent polystyrene scintillators for neutron emission registration.

Key words: functional nanoparticles, template synthesis, surface-active oligoperoxides.

Вступ

Отримання та цільова функціоналізація нанорозмірних композитів, які збуджуються рентгенівським або нейтронним випромінюванням, є актуальними завданнями для створення оптично прозорих полімерних сцинтиляторів, наповнених ними, для реєстрації рентгенівського та нейтронного випромінювання. Модифікація мінеральних наночастинок за рахунок створення на їх поверхні адсорбційної оболонки з полімерів чи олігомерів з функціональними реакційноздатними групами [1, 2] забезпечує їх контрольовану гідрофобізацію, реакційну здатність та бажану сумісність з полімерними матрицями, що необхідно для досягнення їх рівномірного розподілу та надання більшої оптичної прозорості матеріалу. Активація функціональними поверхнево-активними речовинами (ПАР) поверхні мінеральних частинок у момент їх формування дає змогу збільшити величину адсорбції за рахунок підвищеної активності новоутвореної ювенільної поверхні й регулювати розмір та розподіл за розміром утворюваних наночастинок [3–5]. Наночастинки з поверхнею з іммобілізованими молекулами ПАР, здатними до генерування радикалів, ініціюють прищеплювальну полімеризацію та забезпечують так зване полімеризаційне наповнення, що є одним з найперспективніших сьогодні методів одержання наповнених полімерних композитів з покращеними властивостями [6].

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

Метою роботи, описаної в статті, були отримання нанорозмірних частинок GdF_3 з поверхнею, активованою молекулами функціональних олігопероксидів, та дослідження радикальних реакцій, які забезпечують утворення прищеплених до поверхні макрорадикалів і полімеризаційне наповнення наночастинками оптично прозорих полістирольних композитів, здатних реєструвати рентгенівське і нейтронне випромінювання.

Новизна роботи полягає у використанні поверхнево-активних олігомерних пероксидів як міцелоутворювальних м'яких темплатів та одночасно функціональних модифікаторів поверхні при седиментаційно-міцелярному синтезі наночастинок GdF_3.

Обговорення результатів

Функціональні наночастинки GdF_3 отримували методом седиментаційної нуклеації у присутності поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів і модифікаторів поверхні одночасно за реакцією сольового обміну:

$$GdCl_3 + 3KF \rightarrow GdF_3\downarrow + 3KCl$$

Розчин солі гадолінію додавали з контрольованою швидкістю до солі калію, розчиненої у водно-лужному розчині поверхнево-активних функціональних олігопероксидів. В результаті отримували дрібнодисперсний осад. Його виділяли центрифугуванням і багаторазово промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH, а потім ацетоном. Одержані в результаті наночастинки GdF_3, сушили під вакуумом до постійної ваги.

Як функціональні темплати використовували поверхнево-активні олігопероксиди (ПАП, рис. 1 і табл. 1), які є кополімерами вінілацетату (ВА) – 5-(трет-бутилперокси)-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП) – малеїнової кислоти (МК) та N-вінілпіролідону (NВП) - 5-(трет-бутилперокси) - 5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП) - гліцидил метакрилату (ГМА).

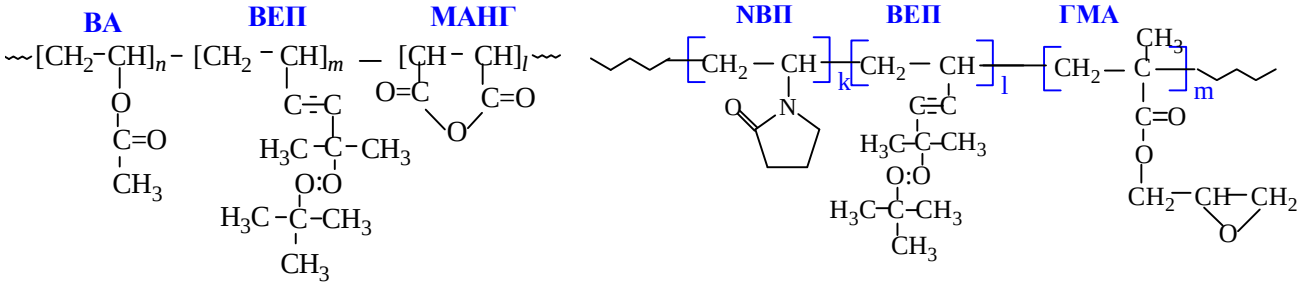

Рис. 1. Поверхнево-активні олігопероксидні модифікатори

Таблиця 1

Характеристики поверхнево-активних олігопероксидів (ПАП)

Склад кополімеру, % мол					Молекулярна маса кополімеру, г/моль	ККМ, г/л	Поверхневий натяг 5% водного розчину, мН/м
ВА	NВП	ВЕП	МА	ГМА			
22,8	-	32,2	45,0	-	2000	0,75	34,5
-	78.0	12.0	-	10.0	3000	1.03	42.4

Видно (рис. 2), що природа та концентрація ПАП визначає розмір утворюваних наночастинок та величину максимальної адсорбції олігомерних молекул на поверхні наночастинок, яка обмежує їх подальший ріст і забезпечує цільову функціоналізацію. Зменшення розміру наночастинок і одночасне зростання величини максимальної адсорбції при збільшенні концентрації олігопероксидних ПАП є помітнішими у разі використання ПАП на основі оліго(ВА-ко-ВЕП-ко-МАНГ), ніж для ПАП оліго(NВП-ко-ВЕП-ко-ГМА). Очевидно, вплив природи і концентрації ПАП

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

з карбоксильними групами в молекулі істотніший як в результаті їх більшої поверхневої активності, так і можливості утворювати локальні нанорозмірні зони нуклеації наночастинок внаслідок координації катіонів з карбоксильними групами олігопероксиду. На користь цього свідчить факт, що на поверхню наночастинок GdF_3 при їх нуклеації в зонах, утворюваних молекулами ПАП, адсорбується більше молекул олігопероксиду, який містить карбоксильні групи, здатні утворювати хімічні зв'язки з мінеральною поверхнею наночастинок.

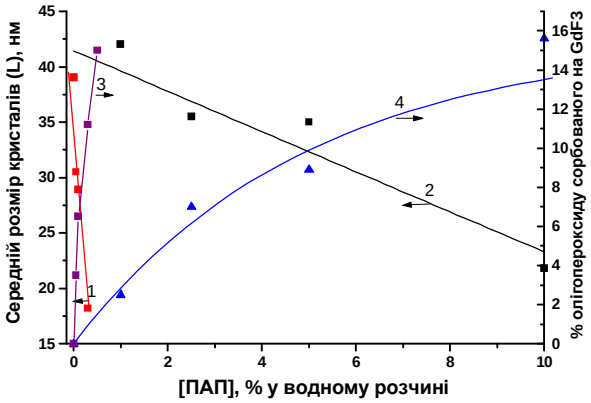

Рис.2. Залежність розміру нанокристалів (1,2) та адсорбції ПАП (3, 4) від концентрації ПАП у розчині під час синтезу GdF_3 у присутності ПАП ВА-ВЕП-МА(1,3) та ПАП NВП-ВЕП-ГМА(2,4)

Таблиця 2

Характеристика полімеризації стиролу, ініційованої з поверхні наночастинок GdF_3, модифікованих ПАП оліго(NВП-ко-ВЕП-ко-ГМА) (Т=353 К, концентрація мономера = 4 моль/л)

Розчинник	Концентрація наповнювача [GdF3], %	Концентрація ініціатора [ВЕП]×10^3, моль/л	Швидкість полімеризації W×10^4 моль/л·с	Максимальна конверсія, %	Кількість прищепленого полімеру, % на частинки	% прищепленого полімеру від загальної кількості полімеру
Вода	15	6,58	1,22	45	25,0	9,01
	20	8,77	1,49	55	30,0	14,42
	30	13,20	3,17	65	25,0	18,03
	50	21,90	3,50	75	29,0	34,86
Ізопропіловий спирт	15	6,58	1,00	40	8,0	2,88
	20	8,77	1,40	43	12,0	5,77
	30	13,20	2,00	50	17,0	12,26
	50	21,90	2,61	60	19,0	22,84
толуол	15	6,58	0,65	33	3,5	1,26
	20	8,77	0,76	40	4,5	2,16
	30	13,20	1,00	44	5,5	3,97
	50	21,90	1,23	47	6,8	8,17

Наявність на поверхні наночастинок адсорбованих молекул ПАП, які містять в структурі радикалоутворювальні олігопероксидні фрагменти, зумовлює їх здатність ініціювати полімеризацію, яка забезпечує прищеплення до поверхні наночастинок різноманітних функціональних

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

полімерних ланцюгів. Для забезпечення сумісності наночастинок GdF_3 з полістирольною матрицею і отримання оптично прозорого полімерного композиту досліджено прищеплену полімеризацію стиролу та його сумішей з іншими мономерами, ініційовану з поверхні функціоналізованих наночастинок GdF_3. На рис. 3 подано кінетичні криві вододисперсійної полімеризації стиролу, ініційованої наночастинками з оболонкою з молекул ПАП оліго(NBП-ко-ВЕП-ко-ГМА) (82:8:10 % мол). Видно, що швидкість полімеризації та конверсія зростають пропорційно до вмісту модифікованих наночастинок у реакційній системі.

У табл. 2 наведено результати дослідження процесу полімеризації стиролу, ініційованої наночастинками з оболонкою з олігопероксидних молекул оліго(NBП-ко-ВЕП-ко-ГМА) у воді, ізопропіловому спирті та толуолі. Реакція полімеризації проходить з високою швидкістю і до високих конверсій. Видно, що швидкість полімеризації, конверсія та кількість прищепленого полімеру зростають пропорційно до вмісту модифікованих наночастинок у реакційній системі. Використовуючи модифіковані у такий спосіб полімер-мінеральні наночастинки як ініціатори полімеризації, можна отримувати широкий спектр функціоналізованих люмінофорів та сцинтиляторів. Прищеплення функціональних полімерних ланцюгів забезпечує наночастинкам спорідненість до певних середовищ та матеріалів. Модифіковані наночастинки GdF3 використано для наповнення, зокрема полімеризаційного, полістирольних оптично прозорих сцинтиляторів для реєстрації нейтронного випромінювання. Механічне диспергування наночастинок з полістирольною оболонкою в розчині полімеру так само, як і наповнення полістиролу шляхом полімеризації, ініційованої наночастинками в середовищі стиролу, забезпечує їх високу сумісність з полістирольною матрицею, рівномірність розподілу та збільшення вмісту за збереження високої світлопрозорості (табл. 3). У разі введення в полістирольну матрицю наночастинок GdF_3 без полімерної оболонки прозорість полістирольного сцинтилятора зменшується на порядок. У разі використання наночастинок з полістирольною оболонкою прозорість зменшується лише на 25 %.

Таблиця 3

Оптичні характеристики полістирольних сцинтиляторів з наночастинок GdF_3

Характеристика наночастинок GdF_3	Вміст наночастинок, % на композит	Пропускання світла, %
Полістирольний сцинтилятор без наночастинок	Без наночастинок	85
GdF_3 з полістирольною оболонкою	1,33	62
GdF_3 без оболонки	1,00	8,1

Це, як видно із рис. 3, забезпечує підвищення інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора у разі збудження рентгеном або в результаті поглинання нейтронів.

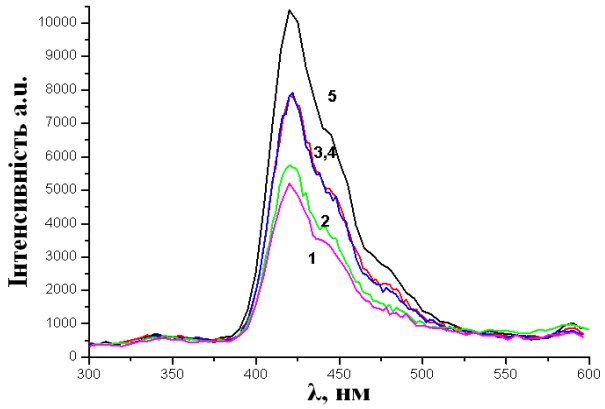

Рис. 3. Спектри люмінесценції полістирольних сцинтиляторів без наночастинок (1) та наповнених наночастинками GdF_3 з оболонкою на основі полістиролу 1,0 % (2); 1,33 % (3); 2,0 % (4); 4,0 % (5)

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

Важливо, що в спектрах люмінесценції спостерігається лише випромінювання люмінесцентних домішок полістиролу. Випромінювання наночастинок GdF_3 не спостерігається. З цього можна зробити висновок, що частину енергії рентгенівських квантів поглинають наночастинки і повністю передають енергію збудження до полістирольної матриці. Кінетика після свічення полістирольних композитів, наповнених наночастинками GdF_3, ідентична до кінетики рентгенолюмінесценції чистого полістирольного сцинтилятора (рис. 4).

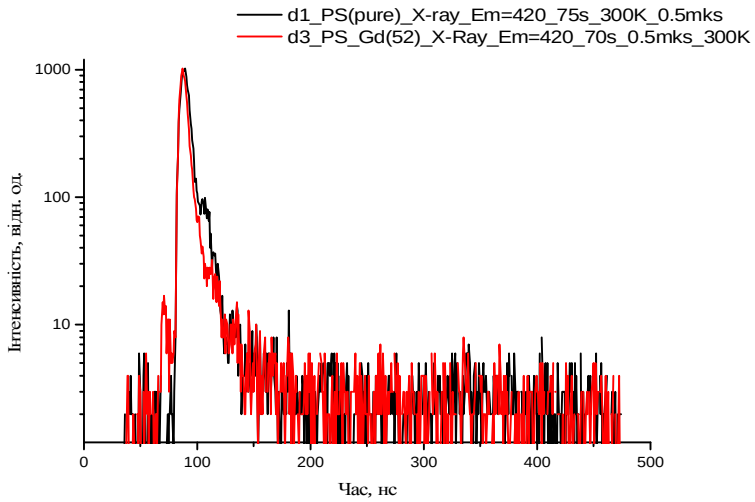

Рис. 4. Кінетика після свічення полістирольного композиту без наночастинок (1) та з 2 % наночастинок з полістирольною оболонкою (2)

Можна зробити висновок, що передавання енергії від наночастинок GdF_3, які містяться у полістирольному композиті, відбувається не випромінювальним способом. Це можливо або за рахунок безвипромінювальної диполь-дипольної взаємодії між іонами гадолінію у збудженому стані і навколишніми молекулами полістиролу, або наночастинки емітують у полістирол гарячі електрони при поглинанні гамма-квантів, які викликають свічення органічних складових композиту.

Висновок

Запропонований спосіб синтезу наночастинок GdF_3 у присутності поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів забезпечує контроль їх розміру та звуження розподілу за розміром і адсорбцію функціональної оболонки на поверхні наночастинок, яка формується в процесі синтезу і хімічно зв'язана з їх поверхнею. Наявність реакційноздатних фрагментів, локалізованих на поверхні частинок, дає можливість формування нової полімерної оболонки заданої природи та функціональності методом прищепленої полімеризації, ініційованої з поверхні. Це є перспективним і зручним способом надання наночастинкам заданої сумісності з рідкими середовищами та полімерними матрицями, забезпечення їх рівномірного розподілу та підвищеного вмісту в композитах зі збереженням світлопрозорості, що зумовлює покращення їх експлуатаційних та спеціальних властивостей.

1. Zaichenko A., Shevchuk O., Samaryk V., Voronov S. The peculiarities of homogeneous nucleation of reactive Cu0 colloidal particles in the presence of functional oligoperoxides// Journal of Colloidal and Interface Science. – 2004. – Vol. 275. – P.204–213 2. Zaichenko A.S., Mitina N.E., Kovbuz M.O., Hertsyk O.M. The colloidal chemical properties and features of the adsorption of functional oligoperoxides on to liquid and solid surfaces // Adsorption Science and Technology. – 2002. – Vol. 20, №7 – P. 647–656. 3. Maria-Magdalena Titirici, Markus Antonietti, and Arne Thomas. A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach // Chem. Mater., – 18 (16), – 2006. – P. 3808–3812 4. M. Antonietti, F. Grohn, J. Hartmann. Nonclassical shapes of noble-metal colloids by synthesis in microgel nanoreactors // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. – 1997. – 36. – № 19. – P.2080–2083. 5. A.B.R

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

Mayer Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers// Polymers for advanced technologies, – V.12(1–2) – 2001 – P.96–106. 6. Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O., Hevus O., Kurysko T., Bukartyk N., Voronov S. Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis. // Macromol. Symp.(React. Pol.) – 2001. –№164. – P. 25–47.

УДК 541.64

М. Москвін, Н. Мітіна, О. Заіченко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

ПЕРОКСИДОВМІСНІ МІКРОГЕЛІ КОПОЛІМЕРІВ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Ó Москвін М., Мітіна Н., Заіченко О., 2012

Наведено результати дослідження синтезу нових полімерних мікрогелів на основі кополімерів акрилової кислоти, ненасиченого пероксиду та інших мономерів. Вивчено формування зшитої структури мікрогелю у разі тривимірної полімеризації в середовищі осаджувача, а також деякі властивості мікрогелів.

Ключові слова: поліелектролітні мікрогелі, ненасичений пероксид, осаджувальна полімеризація.

The results of study of the synthesis of novel polymeric microgels, based on copolymers of acrylic acid, unsaturated peroxide and other monomers, are presented in the article. The formation of the crosslinked microgel structure via three-dimensional polymerization in precipitant, as well as some properties of the microgels, were studied.

Key words: polyelectrolyte microgels, unsaturated peroxide, precipitation polymerization.

Вступ

Отримання поліелектролітних та неіонних нано- та мікрогелів заданої функціональності та реакційної здатності, які можуть іммобілізувати та вивільнювати біологічно активні речовини [1, 2] (антимікробні та протиракові, зокрема малорозчинні у воді), та одночасно містити ковалентно, координаційно або адсорбційно зв'язані флуоресцентні фрагменти та молекули, є важливою і актуальною проблемою медицини і полімерної хімії.

Але у наш час існує обмежена кількість опублікованих досліджень синтезу та властивостей нано- та мікрогелів, які би містили реакційні фрагменти [3, 4], здатні до полімераналогічних перетворень за різними механізмами: радикальним, конденсаційним, координаційним або іонним, для отримання стабільних нанорозмірних водних систем доставки ліків і нуклеїнових кислот, мічення патологічних клітин та інших біомедичних та біотехнологічних цілей.

Метою роботи є дослідження синтезу та властивостей нових зшитих нано- і мікрогелів аніонної природи на основі пероксидовмісних кополімерів акрилової кислоти.

Новизна дослідження полягає у вперше запропонованій схемі синтезу нових пероксидовмісних полімерних мікрогелів методом тривимірної осаджувальної кополімеризації у малополярному органічному середовищі з метою використання їх як сорбентів та носіїв біологічно активних речовин і люмінесцентних міток.

Обговорення результатів

Об'єктами дослідження в роботі були поліелектролітні мікрогелі, які є кополімерами ненасиченого пероксиду 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕП), акрилової кислоти

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