

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Шевчук Олег Михайлович



УДК 541.64:541.182+541.64:544.526

**ОРГАНІЧНІ ТА ГІБРИДНІ НАНО- І МІКРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ
БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ І ПОЛІМЕРІВ**

02.00.06 - Хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти та науки України

Науковий консультант - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Токарев Віктор Сергійович,
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Савельєв Юрій Васильович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН
України, в.о. директора, завідувач відділу гетероланцюгових
полімерів і взаємопроникних полімерних сіток

доктор хімічних наук, професор
Желтоножська Тетяна Борисівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
провідний науковий співробітник кафедри
хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Аксіментьєва Олена Ігорівна,
Львівський національний університет імені І.Франка МОН
України, головний науковий співробітник кафедри фізичної
та колоїдної хімії

Захист відбудеться "**4**" **грудня 2015 р.** о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, аудиторія 240).

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

Автореферат розісланий “_____” _____ 2015 р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01



Гевусь О.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Створення та розширення сфер застосування нових матеріалів на основі нано- і мікроструктурних одиниць є характерною ознакою розвитку науки і техніки останнього десятиріччя. Особливий інтерес становлять нано- та мікроструктуровані матеріали зі складною будовою, що складаються з полімерної матриці (оболонки) та мінеральних або органічних включень. Такі композиційні матеріали знаходять застосування в різних сферах людської діяльності: мікроелектроніка (хромофори з регульованими оптичними властивостями, сонячні батареї, тонкоплівкові транзистори, фотоелементи і т.п.), автомобілебудування та авіаційна промисловість (вогнетривкі композити), компоненти косметичних засобів, будівельні матеріали (спінювальні і теплоакумуючі матеріали), біомедицина (системи доставки ліків, фармацевтичні засоби пролонгованої дії, біосумісні композиційні матеріали, здатні до заміщення кісткової тканини).

Властивості таких мікро- і нанокомпозитних матеріалів є не просто сумою макроскопічних характеристик їх компонентів, а й значною мірою визначаються структурою, властивостями міжфазних шарів та характером взаємодії на межі розділу фаз. До того ж властивості нанорозмірних об'єктів вже самі по собі значно відрізняються від властивостей макрофази, що зумовлено надзвичайно високими значеннями співвідношення [поверхня]:[об'єм], а це, в свою чергу, може спричинити появу якісно нових властивостей, зокрема, для наночастинок (НЧ) металів і напівпровідників – оптичних, магнітних, електро- і теплопровідних внаслідок квантово-розмірних ефектів.

Попри існування безлічі різних композиційних матеріалів і цілої низки способів їх формування, розвиток науки і техніки вимагає створення простих і доступних, та удосконалення існуючих способів одержання полімер-органічних та полімер-мінеральних композитів з покращеними характеристиками, серед яких особливої уваги заслуговують методи мікрокапсулювання різних речовин полімерами, реакційного наповнення, а також золь-гель методи синтезу мінеральних нано- та мікрочастинок в умовах обмеженого росту кристалів в полімерних матрицях, що дозволяють контролювати форму, розмір, розподіл за розміром частинок, функціональність їхньої поверхні, характер міжфазної взаємодії на межі розділу полімер-включення. Використання ж для цієї мети реакційноздатних кополімерів (РК), в тому числі пероксидовмісних, забезпечує можливість, регулюючи їх склад, молекулярну масу, визначати, в залежності від способу їх застосування, товщину та функціональність адсорбційного чи прищепленого полімерного шару, структуру полімерної матриці, і, як наслідок, структуру та властивості кінцевого композиційного матеріалу.

Дана робота спрямована на визначення теоретичних засад та пошук практичних шляхів створення і застосування мікро- і наноструктурованих композиційних матеріалів, що є **актуальним** завданням і перспективним напрямком розвитку сучасної полімерної хімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є складовою частиною проектів, які виконувалися в рамках держбюджетних та госпдоговірних робіт: ДБ/Оболонка "Функціоналізація поверхні мікросфер за допомогою поліпероксидів для створення самоорганізованих

систем“ (2004-2006 рр., № держреєстрації 0104U002317), ДБ/Інкап “Мікрокапсулювання рідин і твердих речовин за допомогою багатофункціональних реакційних полімерів“ (2007-2009 рр., № держреєстрації 0107U001104), ДБ/Сурф "Формування тонких полімерних шарів з вбудованими неорганічними нанокластерами" (2010-2012 рр., № держреєстрації 0110U001095), ДБ/ВНТ "Створення нанокмпозитних полімерних шарів з комбінованим наповненням" (2013-2014 рр., № держреєстрації 0113U003192), проекту № NMP3-СТ-2005-516998 FLAREPOL "Розвиток інноваційної, економічно обґрунтованої технології для виробництва негалогенних, високоефективних важко горючих поліолефінів" в межах 6-ї рамкової програми наукових досліджень Комісії Європейського Співтовариства (2007-2009рр.), у яких автор дисертаційної роботи був співавтором запитів і відповідальним виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення теоретичних засад і практичних підходів формування організованих полімерних структур за участю реакційноздатних функціональних олігомерів і полімерів (РК) та синтезу на їх основі органічних та гібридних органо-неорганічних мікро- і нанокмпозитних матеріалів з контрольованими хімічними, фізичними, фізико-механічними властивостями для застосування в електроніці, біомедицині, косметичній, текстильній промисловості, автомобілебудуванні.

Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- встановити закономірності синтезу, дослідити колоїдно-хімічні та фізико-хімічні властивості, реакційну здатність нових поверхнево-активних реакційноздатних олігомерів та полімерів з різними функціональними групами (зокрема, здатними до термо- та фотоініціювання радикальних процесів), які можуть самоорганізуватися з утворенням надмолекулярних структур в розчинах та впорядкованих дво- та тривимірних структур на поверхнях різної природи;
- розробити теоретичні засади та практичні основи формування мікрокапсул (МК) з оболонкою на основі синтезованих РК та органічним або мінеральним ядром з регульованими розмірами і низькою полідисперсністю, дослідити залежності їх колоїдно-хімічних та фізико-хімічних властивостей від природи полімеру оболонки і матеріалу ядра та умов формування;
- встановити закономірності формування функціональних полімерних оболонок на поверхні органічних та мінеральних дисперсних частинок прищепленою полімеризацією мономерів різної природи, ініційованою з поверхні;
- встановити закономірності формування композиційних полімер-мінеральних матеріалів на основі модифікованих функціональними полімерами мінеральних наночастинок методом реакційного наповнення та виявити залежності властивостей отриманих композитів від складу використаних РК;
- розробити методи отримання і дослідити будову тонких полімерних плівок сітчастої структури на основі РК і поліетиленгліколів та їх використання для формування полімерних шарів різної полярності, прищеплених до планарної поверхні (полімерних щіток), зокрема "мозаїчних" або наносегрегованих;
- встановити закономірності синтезу неорганічних нанокристалів солей металів “золь-гель” методом в міцелоподібних структурах РК в розчинах, а також в порах структурованих тонких полімерних плівок; визначити залежності колоїдно-хімічних, фізико-хімічних та фізичних властивостей отриманих гідро- та органоколів,

нанокомпозитних матеріалів від природи інкапсульованих речовин та РК, структури полімерного шару, розміру вбудованих нанооб'єктів, міжфазних взаємодій;

- визначити перспективні напрямки практичного застосування полімер-органічних і полімер-неорганічних нано- та мікроструктур для створення матеріалів зі спеціальними властивостями.

Об'єкт дослідження: багатокомпонентна кополімеризація, полімераналогічні перетворення, прищеплювальна полімеризація, процеси формування полімер-органічних та гібридних полімер-неорганічних нано- і мікроструктур на основі реакційно-здатних полімерів та олігомерів.

Предмет дослідження: закономірності синтезу та властивості функціональних олігомерів і полімерів та органічних і гібридних нано- і мікроструктур на їх основі, особливості формування впорядкованих структур функціональних полімерів та олігомерів в розчинах і тонких плівках, радикальні реакції, ініційовані з поверхні дисперсної фази, модифікованої пероксидними кополімерами та макрофотоініціаторами, закономірності формування органічних та гібридних полімер-мінеральних композиційних матеріалів.

Методи дослідження: кінетику полімеризації досліджували дилатометричним, гравіметричним методом, газо-рідинною хроматографією; молекулярно-масові характеристики РК визначали гель-проникною хроматографією та віскозиметрією, склад РК підтверджували ^1H ЯМР-, ІЧ- спектроскопією, елементним та функціональним аналізом; властивості кополімерів досліджували методами визначення поверхневого натягу за Дю Нуї, поверхневої енергії за методом двох рідин, диференційно-скануючої калориметрії, нефелометрії; структуру і характеристики мікро- і нанокомпозитів встановлювали методами атомно-силової, скануючої, електронної та оптичної мікроскопії, УФ-спектроскопії, комплексного термічного аналізу, термо-механічного аналізу, рентгеноструктурного аналізу, малокутової рентгенівської дифрактометрії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу, дослідження фотолюмінесценції, визначення електричного опору.

Наукова новизна отриманих результатів. Робота є комплексним дослідженням, спрямованим на розвиток теоретичних засад синтезу поліфункціональних реакційноздатних олігомерів і полімерів та створення на їх основі органічних та гібридних полімер-мінеральних мікро- і наноструктур з контрольованими колоїдно-хімічними, фізико-хімічними та фізичними властивостями. Найбільш вагомими в цьому плані науковими результатами є наступні:

1. Вперше запропоновано та реалізовано новий підхід до синтезу макрофотоініціаторів хімічною модифікацією коолігомерів малеїнового ангідриду бензоїном та його похідним за механізмом каталітичного ацилювання спиртів ангідридами, який дозволяє вводити у макромолекули задану кількість фотоініціюючих хромофорних груп і регулювати їх реакційну здатність.
2. Виявлено особливості адсорбції макрофотоініціатора з прищепленими фрагментами бензоїну на поверхні дисперсних наповнювачів оксидів цинку і титану, гідроксиапатиту і показано суттєвий вплив природи адсорбенту на механізм взаємодії з адсорбатом, який визначає як кінетичні особливості процесу, так і структуру утворених адсорбційних шарів.
3. Розроблено теоретичні засади та запропоновано концепцію контрольованого "екстракційно-коацерваційного" мікрокапсулювання рідких і твердих органічних

речовин (зокрема, вуглеводнів, барвників, ефірних олій) в умовах розділення стадій формування мікрокрапель і отверднення інкапсулюючого полімерного шару на основі пероксидвмісних та непероксидних акрилатних кополімерів.

4. На основі теоретичного передбачення вперше запропоновано і розвинуто концепцію створення тонких полімерних плівок сітчастої структури з комірками типу краун-етерів на основі пероксидних малеїнівмісних кополімерів та поліетиленгліколів, які можуть слугувати екзо-шаблонами для синтезу нанокластерів неорганічних сполук “золь-гель” методом.

5. Розвинуто теоретичні уявлення про вплив іммобілізації пероксидвмісних кополімерів на поверхні мінеральних та органічних мікро- і наночастинок на кінетичні параметри радикальної полімеризації вінілових мономерів, ініційованої з їх поверхні, та молекулярно-масові характеристики отриманих полімерів.

6. Виявлено взаємний вплив полімерної матриці (сітчастих плівок на основі пероксидних кополімерів та ПЕГ з різною довжиною ланцюга, полімерних шарів з мозаїчною будовою на основі прищеплених макромолекул, що відрізняються за полярністю, гомо- та кополімерів пропілену і етилену) і мінеральних включень нанометрового розміру (напівпровідників та гідроксидів металів) на їх властивості та властивості одержаних наноструктурованих композитів.

7. Розвинуто наукові знання про вплив хімічної будови нових реакційноздатних олігомерів та полімерів на їх фізико-хімічні (реакційну здатність пероксидних фрагментів та груп, здатних до фотолізу, температуру склування) і колоїдно-хімічні властивості (поверхнево-активні властивості, солубілізуючу здатність, адсорбційну активність, здатність стабілізувати колоїдні системи – прямі і зворотні емульсії, суспензії мінеральних наночастинок).

Практичне значення отриманих результатів. Проведені дослідження забезпечили можливість цілеспрямованого синтезу реакційноздатних кополімерів та макрофотоініціаторів (МФІ) із заданими фізико-хімічними та колоїдно-хімічними властивостями, здатними формувати впорядковані структури в розчинах, а також тонкі полімерні шари на дисперсних і планарних поверхнях (в тому числі структуровані) прищепленою полімеризацією мономерів різної природи, або в результаті реакцій зшивання за участю функціональних груп реакційноздатних кополімерів.

За результатами встановлених теоретичних закономірностей розроблено методи синтезу та отримано органічні та гібридні мікро- і наноструктури на основі синтезованих функціональних кополімерів, які можуть бути перспективними об'єктами для виробництва матеріалів зі спеціальними властивостями:

- мікрокапсули з інкапсульованими легкокиплячими вуглеводнями здатні до терморозширення та можуть знайти застосування в текстильній промисловості та поліграфії; з ядром на основі матеріалів з фазовим переходом (парафін) - для систем терморегуляції і накопичення теплової енергії; мікрокапсули з ефірними оліями – для косметичної промисловості;

- мікрокапсули з мінеральним SiO_2 ядром – як ефективні адсорбенти, носії каталізаторів, а також для хроматографічного розділення і аналізу сумішей

- капсульовані реакційноздатними пероксидвмісними кополімерами наночастинки гідроксиду магнію – як наповнювачі вогнетривких композитних матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями;

- дисперсні мінеральні частинки гідроксиapatиту, ZnO, TiO₂, поверхнево модифіковані макрофотоініціаторами - як наповнювачі-фотоініціатори фотополімерних композицій;

- гідро- та органозолі, а також тонкі нанокompatитні плівки, що містять нанокристали (НК) напівпровідників (CdSe, CdS, CuS, ZnS) – для мікро-, фото-, оптоелектроніки, як фотолюмінесцентні матеріали для виготовлення світло-випромінювальних приладів, фотоелементів, тонкопліткових транзисторів та ін.

Отримані мікро- та наноструктурні композиційні матеріали були досліджені в організаціях відповідного профілю, зокрема, вогнетривкі нанокompatити на основі модифікованих наночастинок гідроксиду магнію – в Інституті полімерних досліджень (м. Дрезден, Німеччина), гідро- та органозолі, а також тонкі нанокompatитні плівки, що містять НК напівпровідників – в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, де була підтверджена перспективність їх використання.

Особистий внесок здобувача полягає в науковому обґрунтуванні мети та завдань досліджень; виборі об'єктів дослідження, розробленні нових методів одержання мікро- і наноструктур різної природи, узагальненні та теоретично обґрунтованому поясненні одержаних експериментальних результатів, виборі напрямків практичної реалізації отриманих результатів. Обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків проводилось автором спільно з науковим консультантом д.х.н., с.н.с. Токаревим В.С. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом з к.х.н. Сердюком В.О., к.х.н., Огар Г.О., к.х.н., Чобітом М.Р., к.т.н., Нікітішиним Є.Ю., н.с. Букартик Н.М., м.н.с. Токаревим С.В. Дослідження гібридних наноструктур на основі ВаTiO₃ проводили у співпраці з д.х.н. Заїченком О.С. і к.х.н. Мітіною Н.Є. Дослідження властивостей нанокompatитів на основі модифікованого гідроксиду магнію проводили спільно з проф. У. Вагенкнехтом (Інститут полімерних досліджень, Дрезден, Німеччина), дослідження фотолюмінесцентних властивостей гідро- та органозолів, тонких нанокompatитних плівок проводили у співпраці з д.ф.-м.н., проф. Корбутяком Д.В. та к.ф.-м.н. Будзуляком С.І. (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України).

Апробація результатів роботи. Основні матеріали дисертації опубліковано в матеріалах конференцій і симпозіумів: 2nd, 3rd International Symposium “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and Interfaces” (Дрезден, Німеччина, 2003, 2007); International Symposium “Technomer-2005” (Хемніц, Німеччина, 2005); Міжнародна конференція "Олигомери–IX" (Одеса, 2005), "Олигомери–X" (Волгоград, Росія, 2009), "Олигомери–2013" (Ярославль, Росія, 2013); X Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial Phenomena and their technological applications” (Львів, 2006); IV, V, VI Всеросійська Каргінська конференція (Москва, Росія, 2007, 2010, 2014); German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology (Ессен, Німеччина, 2008); V Polish-Ukrainian conference “Polymers of special applications” (Радом, Польща, 2008), III Міжнародна конференція «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, Росія, 2008); "International Symposium on Polymeric Materials BPS – 09" (Байрот, Німеччина, 2009); 3d International Conference "Polymeric materials in automotive" (Братислава, Словаччина; 2009); 454 WE-Heraeus-Seminar «Polymer-Nanoparticle interactions» (Бад-Хоннеф, Німеччина, 2010); Міжнародна наукова конференція "Мембранні та сорбційні

процеси і технології" (Київ, 2010); International symposium: Breakthroughs in nanoparticles for bio-imaging (Фраскати, Італія, 2010); XII, XIII Наукова конференція з високомолекулярних сполук «ВМС-2010», «ВМС - 2013» (Київ, 2010, 2013); IV і V Міжнародна конференція «Деформація и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, Росія, 2011, 2013); Polychar 20 World Forum on Advanced Materials (Дубровник, Хорватія, 2012); XIV міжнародна науково-технічна конференція "Наукоемкие химические технологии-2012" (Тула, Росія, 2012); International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" NAP-2012, NAP-2014 (Алушта, 2012, Львів 2014); International Research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2013, NANO-2014 (Буковель, 2013, Львів, 2014).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи опубліковано в 37 статтях (з них 34 у фахових виданнях), 1 розділі у монографії, 28 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях і симпозіумах. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 4 патенти України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на 292 стор. друкованого тексту та складається зі вступу, 7 розділів, що включають 159 рисунків, 6 схем та 63 таблиці, висновків і списку 520 використаних літературних джерел та 4 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** описано суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, основні завдання дослідження, визначено об'єкт та предмет досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами та наведено відомості про апробацію отриманих результатів та публікації, подано дані про структуру дисертації. У **першому** розділі проведено літературний огляд з проблем одержання полімер-органічних та полімер-мінеральних мікро- і наноструктурних композитів, обґрунтовано вибір об'єктів дослідження. У **другому** розділі наведено характеристики вихідних речовин, використані методики синтезів, аналізів та обробки результатів. **Третій** розділ містить інформацію про закономірності синтезу реакційноздатних пероксидвмісних і непероксидних кополімерів радикальною кополімеризацією та полімераналогічними перетвореннями, макрофотоініціаторів на основі коолігомерів малеїнового ангідриду, результати досліджень їх фізико-хімічних та колоїдно-хімічних властивостей. У **четвертому** розділі розглянуто процеси мікро- та нанокапсулювання органічних та мінеральних речовин за участю функціональних реакційноздатних кополімерів та коолігомерів, формування функціональних оболонок на поверхні дисперсних частинок прищепленою полімеризацією, ініційованою з поверхні. У **п'ятому** розділі викладено результати дослідження формування та властивостей гібридних полімер-мінеральних наноструктур методом реакційного наповнення. **Шостий** розділ присвячено вивченню особливостей формування та властивостей тонких структурованих та прищеплених полімерних плівок на планарних поверхнях, *in situ* синтезу нанокристалів (НК) напівпровідників в полімерних плівках, одержання полімер-мінеральних наноструктур на їх основі та з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками (ВНТ) і НК напівпровідників. У **сьомому** розділі

представлено шляхи практичного використання одержаних органічних та гібридних мікро- та наноструктур. У додатках наведено умови синтезу, склад та деякі характеристики використаних кополімерів, їх ІЧ- та ЯМР спектри, розрахунок констант кополімеризації чотирикомпонентної системи за схемою Q-е.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ КОПОЛІМЕРІВ

Для досягнення мети роботи було синтезовано ряди кополімерів з різними комбінаціями реакційних груп. Синтез здійснювали радикальною кополімеризацією відповідних функціональних мономерів (рис.1), а також наданням специфічної функціональності (хромофорні, алільні, аміногрупи та інші) в результаті полімераналогічних перетворень отриманих кополімерів.

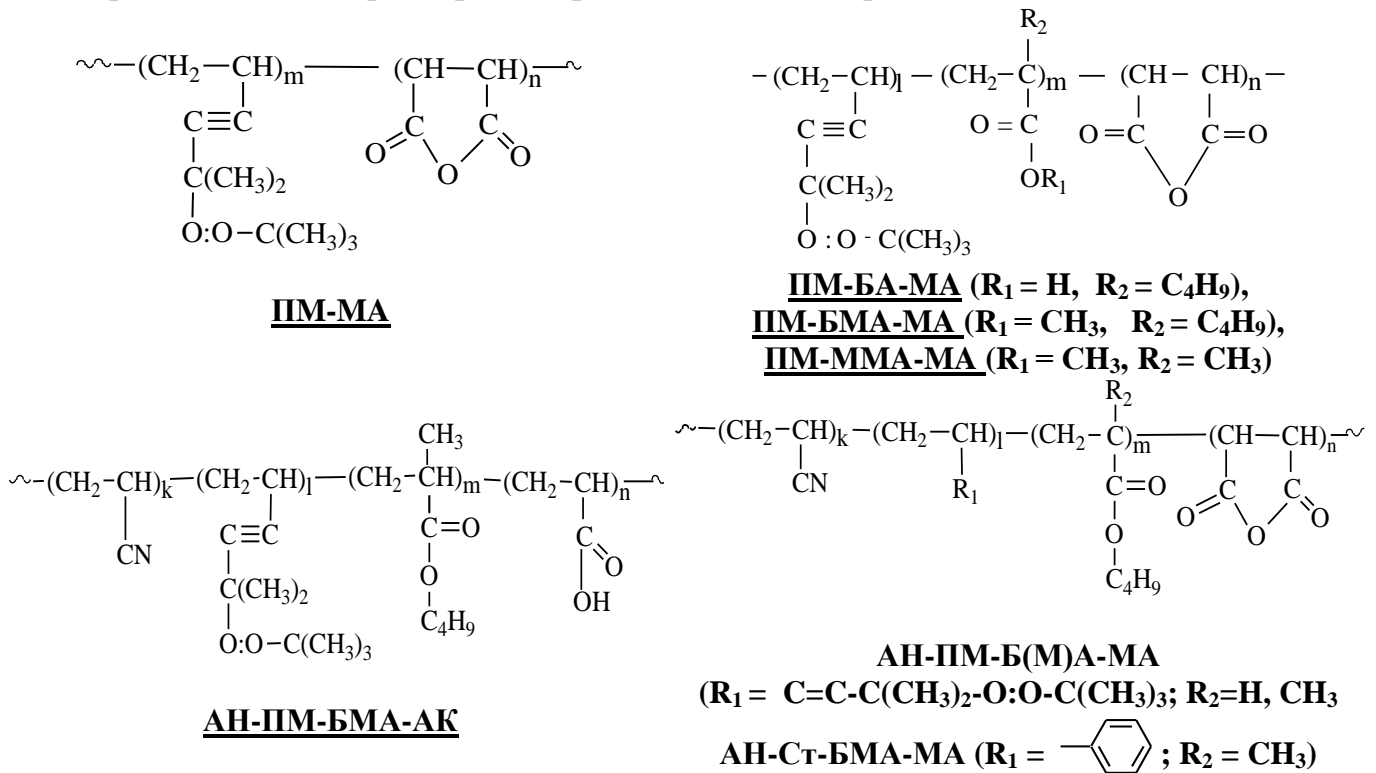


Рис. 1. Структури РК, синтезованих радикальною кополімеризацією

Швидкість процесу кополімеризації визначається природою і співвідношенням мономерів у суміші. Так, при кополімеризації системи АН, БМА, СТ, МА, зі збільшенням вмісту СТ швидкості процесу в цілому, і витрати кожного з мономерів зростають (Табл. 1). Для пояснення цього феномену запишемо швидкості витрати мономерів у вигляді системи диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} W_1 = \frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [M_1 \cdot] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2 \cdot] \cdot [M_1] + k_{31} \cdot [M_3 \cdot] \cdot [M_1] + k_{41} \cdot [M_4 \cdot] \cdot [M_1] \\ W_2 = \frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} \cdot [M_2 \cdot] \cdot [M_2] + k_{12} \cdot [M_1 \cdot] \cdot [M_2] + k_{32} \cdot [M_3 \cdot] \cdot [M_2] + k_{42} \cdot [M_4 \cdot] \cdot [M_2] \\ W_3 = \frac{d[M_3]}{dt} = k_{33} \cdot [M_3 \cdot] \cdot [M_3] + k_{13} \cdot [M_1 \cdot] \cdot [M_3] + k_{23} \cdot [M_2 \cdot] \cdot [M_3] + k_{43} \cdot [M_4 \cdot] \cdot [M_3] \\ W_4 = \frac{d[M_4]}{dt} = k_{44} \cdot [M_4 \cdot] \cdot [M_4] + k_{14} \cdot [M_1 \cdot] \cdot [M_4] + k_{24} \cdot [M_2 \cdot] \cdot [M_4] + k_{34} \cdot [M_3 \cdot] \cdot [M_4] \\ W_{\Sigma} = W_{АН} + W_{БМА} + W_{МА} + W_{СТ} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{де } M_1 = \text{АН}, \\ M_2 = \text{БМА}, \\ M_3 = \text{МА}, \\ M_4 = \text{СТ} \end{array}$$

Серед узятих мономерів, тільки в СТ подвійний зв'язок має значний надлишок електронної густини (параметр e для МА, АН, БМА і СТ відповідно дорівнює: +3.69, +1,23, +0,28 і -0,80). Тому, розраховані за схемою Алфрея-Прайса, константи перехресного росту за участю стирену (k_{i4} , а також k_{4i} , де $i=1...3$) є більшими ніж відповідні константи гомополімерного приєднання (k_{ij}) і перехресного приєднання між двома мономерами з електроноакцепторними замісниками (k_{12} і k_{21} , k_{13} і k_{31} , k_{23} і k_{32}). Оскільки у кожному з наведених вище диференціальних рівнянь $k_{4j} > k_{2j}$, $k_{4j} > k_{3j}$ (де $j = 1...3$), то збільшення концентрації СТ в системі приводить до суттєвого зростання швидкості витрати цих мономерів і кополімеризації в цілому.

Таблиця 1

Швидкості витрати мономерів у процесі тетраполімеризації на початковій стадії

Мономерна суміш (АН:БМА:МА:СТ), моль %	$W_{АН} \cdot 10^5$, моль/л·с	$W_{БМА} \cdot 10^5$, моль/л·с	$W_{СТ} \cdot 10^5$, моль/л·с	$W_{МА} \cdot 10^5$, моль/л·с	$W_{\Sigma} \cdot 10^5$, моль/л·с
50:10:10:30	9,6	2,4	9,6	2,8	24,4
20:10:50:20	1,3	0,9	2,0	2,0	6,2
50:30:10:10	2,1	2,0	1,5	0,5	6,1

Полімер-аналогічними перетвореннями в результаті взаємодії гідроксилвмісних сполук з ангідридними групами РК синтезовано кополімери, що містять у своєму складі фрагменти третинних амінів, циклогексанолу, подвійні зв'язки, а також олігомерні макрофотоініціатори (МФІ) на основі бензоїну та його похідної (Рис.2).

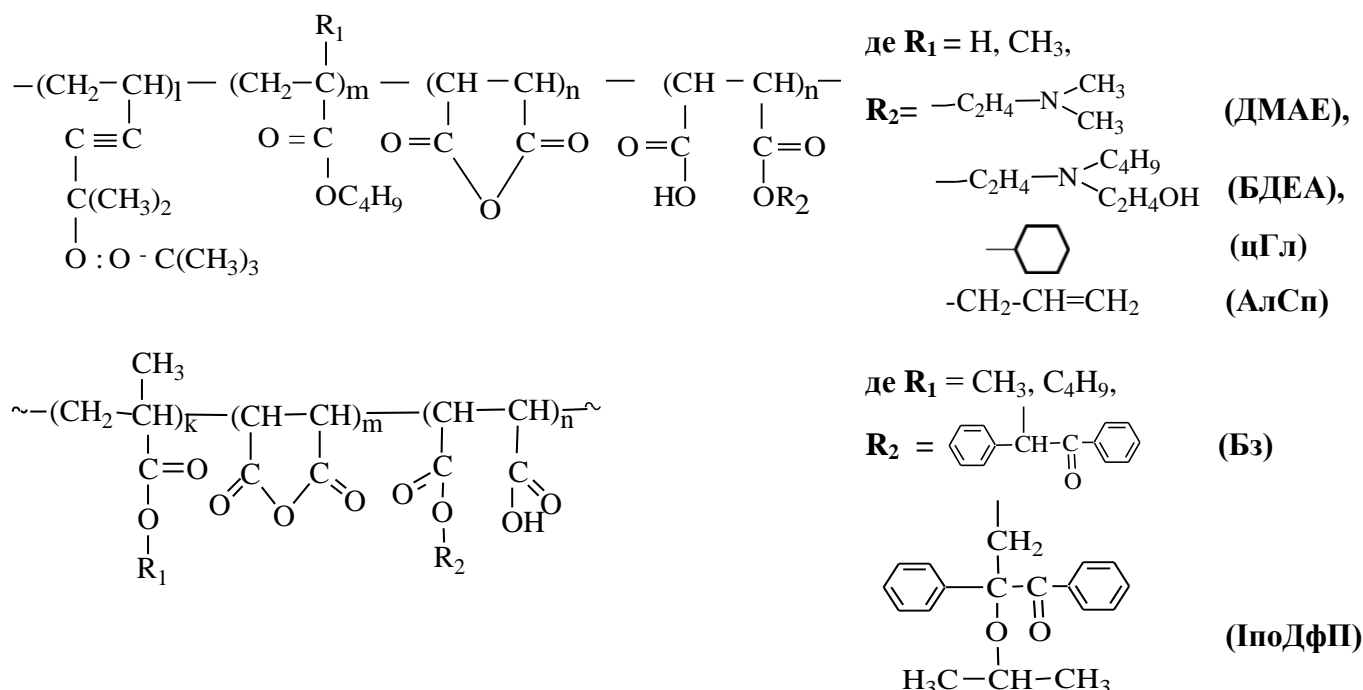


Рис. 2. Структури РК (а) та МФІ (б), синтезованих полімераналогічними перетвореннями

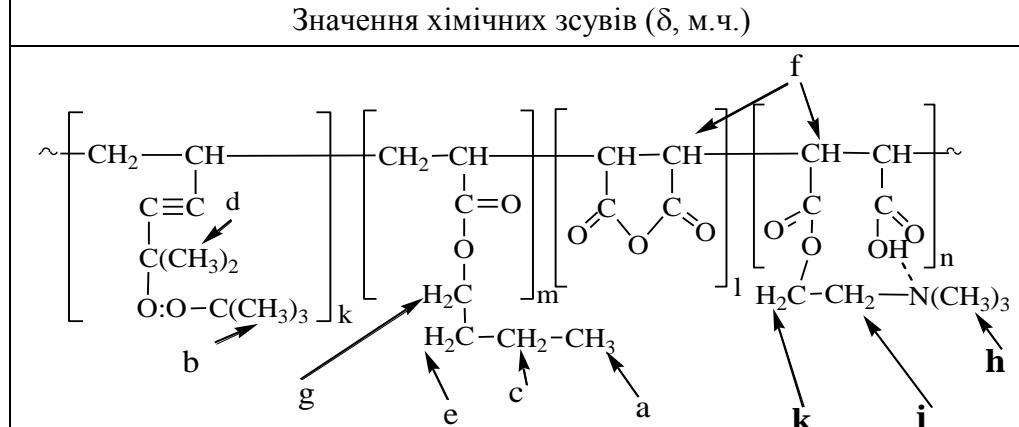
Будова синтезованих РК підтверджена ІЧ- та ПМР-спектроскопією. Зокрема, на 1H ЯМР-спектрах РК, модифікованих диметиламіноетанолом (ДМАЕ), з'являються чіткі сигнали, що відповідають різним протонам ДМАЕ в протоніваній формі (табл. 2), що зумовлено утворенням внутрішньомолекулярних донорно-акцепторних або сольових зв'язків за участю карбоксильних груп ланок малеїнової кислоти та атомом азоту третинного аміну. На користь цього свідчать аномально низькі

значення характеристичної в'язкості в ацетоні, які зменшуються до 0,1-0,5 м³/кг для аміновмісних РК в порівнянні з 0,9-1,4 м³/кг для вихідних кополімерів попри деяке зростання (на 10-12%) молекулярної маси за рахунок введених фрагментів аміну.

Таблиця 2

Хімічні зсуви в ¹H ЯМР-спектрі РК ПМ-БА-МА-МАДМАЕ

Значення хімічних зсувів (δ, м.ч.)



a	b	c	d	e	f	g	h	j	k
0,83-0,88	1,16	1,25	1,34	1,6	3,4-3,8	3,8-4,2	2,84	3,17	3,7-3,9

В результаті приєднання низькомолекулярних фотоініціюючих фрагментів (бензоїну, 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу) до макромолекул малейнвмісних коолігомерів (ММА-МА та БМА-МА) реакцією полімераналогічного перетворення за механізмом каталітичного ацилювання спиртів ангідридами отримано олігомерні МФІ за схемою, наведеною на рис. 3.

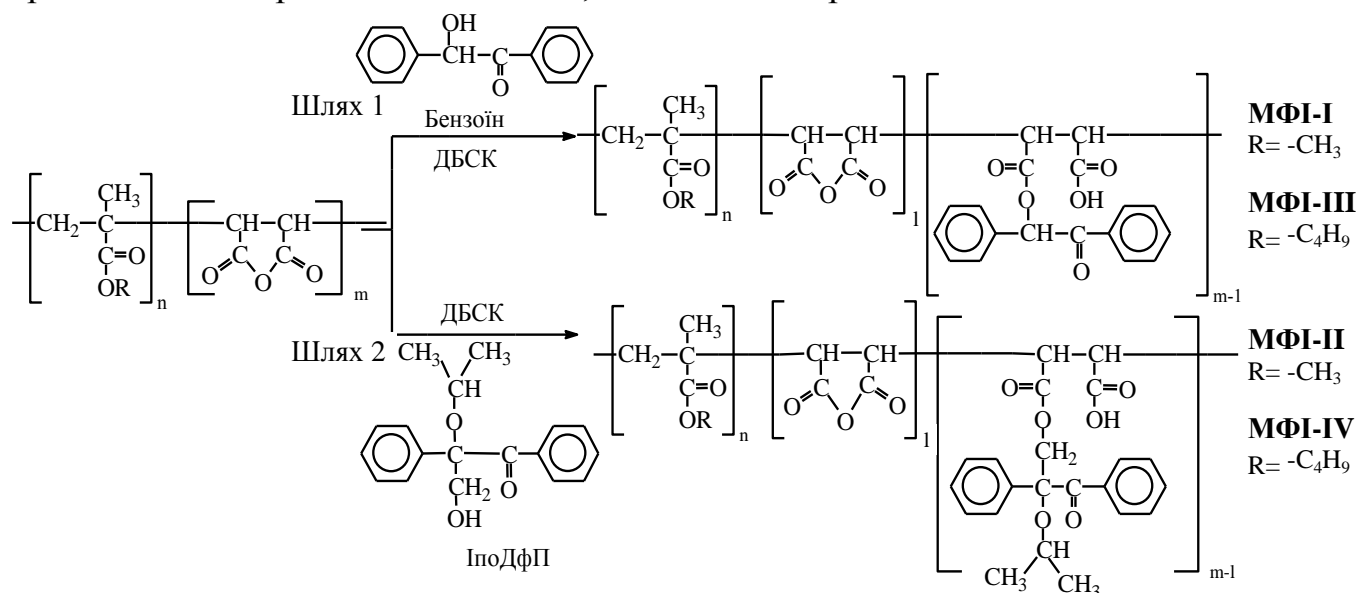


Рис. 3. Синтез макрофотоініціаторів модифікацією коолігомерів МА бензоїном та його похідним

Кінетичні криві приєднання Бз свідчать про частковий термічний розклад його молекул під час реакції паралельно з основною реакцією ацилювання Бз. Тому на рис. 4 спостерігається чіткий максимум, який відповідає максимально досяжному за цих умов вмісту зв'язаного Бз. За результатами досліджень було визначено оптимальні умови отримання МФІ з максимальним вмістом фотоініціюючих фрагментів до 16% мас. Бз та до 20% мас. ІпоДфП (табл.3)

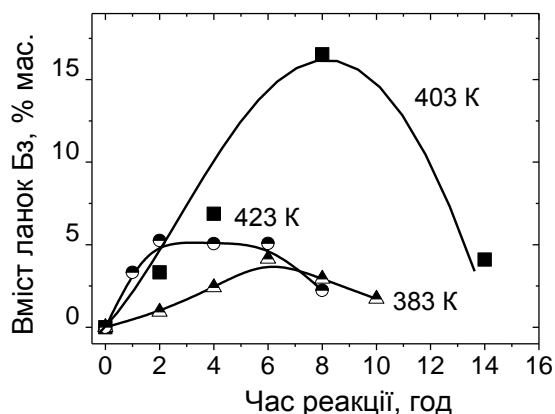


Рис. 4. Кінетичні залежності вмісту прищепленого Бз при різних температурах реакції

Реакційна здатність пероксидних груп в складі РК, є найважливішою характеристикою таких кополімерів, оскільки ці групи забезпечують можливість формування прищеплених полімерних шарів та формування сітчастих структур. Розклад пероксидних груп всіх РК підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку. Однак, якщо енергія активації розкладу О-О груп кополімерів, що не містять аміногруп, є близькою до енергії розкладу гомополімеру ПМ, то у випадку аміновмісних кополімерів вона знижується на 20-25 кДж/моль (табл. 4). Це може пояснюватись як формуванням комплексів з переносом заряду, що спричиняє зниження стабільності -О-О- груп, так і збільшенням жорсткості ланцюга внаслідок утворення внутрішньомолекулярних зв'язків за участю карбоксильних та аміногруп, що утруднює розсіювання енергії за рахунок теплового руху макромолекул, в першу чергу, конформаційного. На користь цього припущення свідчить і різке зниження ентропії активованого стану процесу розкладу для цих кополімерів.

Таблиця 4.

Термодинамічні характеристики термічної дисоціації пероксидного зв'язку ПМ в толуені (Т=403К)

РК	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль.К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
ПМ-БА-МА (29:27:44)	148±6	32,9	145	17,8	138
ПМ-БА-МА-МАДМАЕ (29:27:21:23)	125±4	27,0	122	-31,2	135
ПМ-БМА-МА (25:31:44)	143±5	32,0	140	10,3	136
ПМ-БМА-МА-МАДМАЕ (25:31:22:22)	121±4	26,4	118	-36,2	133
АН-БМА-ПМ-МА (27:51:14:8)	144±6	32,8	141	17,0	134
АН-БМА-ПМ-МА (37:36:15:12)	148±7	34,2	145	28,6	133
полі-ПМ*	150	33,8	147	25,5	136

* - літературні дані

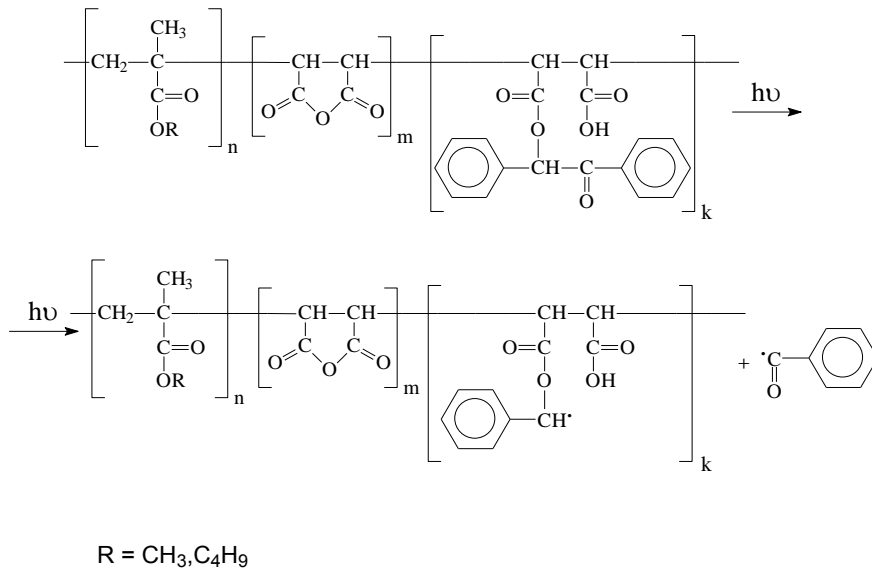
Фотоліз синтезованих МФІ, які є фотоініціаторами першого типу, відбувається за схемою, наведеною на рис. 5. Дослідження кінетики фотолізу МФІ вказують, що процес описується кінетичним рівнянням першого порядку. Порівняння значень констант швидкості розпаду низькомолекулярних фотоініціаторів та МФІ на їх

Таблиця 3

Оптимальні умови синтезу МФІ

Мольне співвідношення реагентів		Каталізатор, моль/л	Т, К	Час, год.
[Бз/ІпоДфІ] : [ланки МА]	<i>o</i> -ксилен : [ланки МА]	$C_{18}H_{30}O_3S$		
1 : 5	1 : 2	0,37	403	8

основі (табл. 5) свідчать, що зв'язування молекул фотоініціаторів з макромолекулами коолігомерів викликає пришвидшення їх фотолізу, що може пояснюватись, зокрема, зменшенням кінетичних втрат енергії збудження внаслідок меншої рухливості макромолекул МФІ в порівнянні з молекулами низькомолекулярного фотоініціатора, а також активуючою дією карбонілів (в складі естерних, карбоксильних та ангідридних груп), що містяться в макромолекулах МФІ.



Таблиця 5
Ефективні константи швидкості реакції фотолізу низькомолекулярних та полімерних фотоініціаторів

Фотоініціатор	$k_{\text{ef}} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
Бз	$4,2 \pm 0,5$
МФІ-I	$5,8 \pm 0,2$
ІпоДФП	$4,7 \pm 0,5$
МФІ-II	$7,3 \pm 1,6$

Рис. 5. Схема розпаду синтезованих МФІ

У водно-лужному середовищі синтезовані кополімери проявляють яскраво виражені поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг до $31 \div 45 \text{ мН/м}$ (рис. 6). На ізотермах поверхневого натягу присутній злам, який відповідає критичній концентрації утворення міцелоподібних структур (ККС). Дана величина зростає зі зменшенням вмісту гідрофобних ланок та збільшенням гідрофільних, тобто зі збільшенням гідрофільно-ліпофільного балансу (рис. 7).

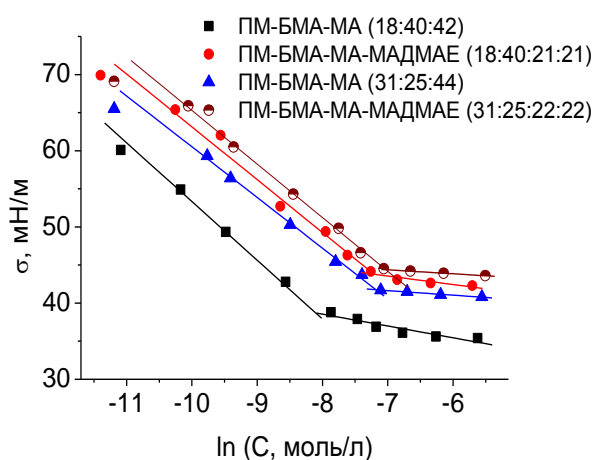


Рис. 6. Ізотерми поверхневого натягу кополімерів ПМ-БМА-МА немодифікованих та модифікованих ДМАЕ

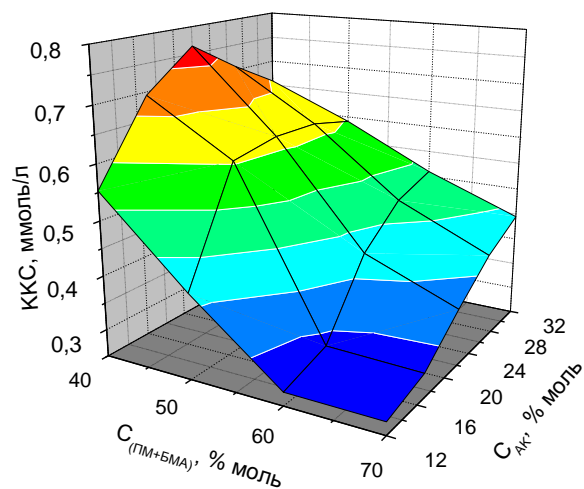


Рис. 7. Залежність ККС від складу РК АН-БМА-ПМ-АК

Висока поверхнева активність синтезованих кополімерів у водних розчинах забезпечує можливість їх використання як емульгаторів-стабілізаторів емульсій типу "олія у воді" (о/в). Видно, що швидкість розшарування емульсій, стабілізованих РК, падає з ростом вмісту в них гідрофільних ланок Ак та МА (рис. 8а,б). Оскільки для прямих емульсій стабільність визначається переважно електростатичною стабілізацією, то очевидно, що із збільшенням в молекулі кополімеру кількості ланок мономеру, здатних до іонізації, питомий поверхневий заряд частинок зростає, відповідно зростають сили відштовхування між ними, запобігаючи їх коагуляції. Стабільність емульсій на основі РК зростає також із збільшенням їх характеристичної в'язкості (рис. 8в). Синтезовані РК здатні стабілізувати й зворотні емульсії типу "вода в олії", хоча, як і очікувалось, виходячи з їх будови, їхня стабілізуюча здатність в таких системах є слабшою в порівнянні з прямими емульсіями.

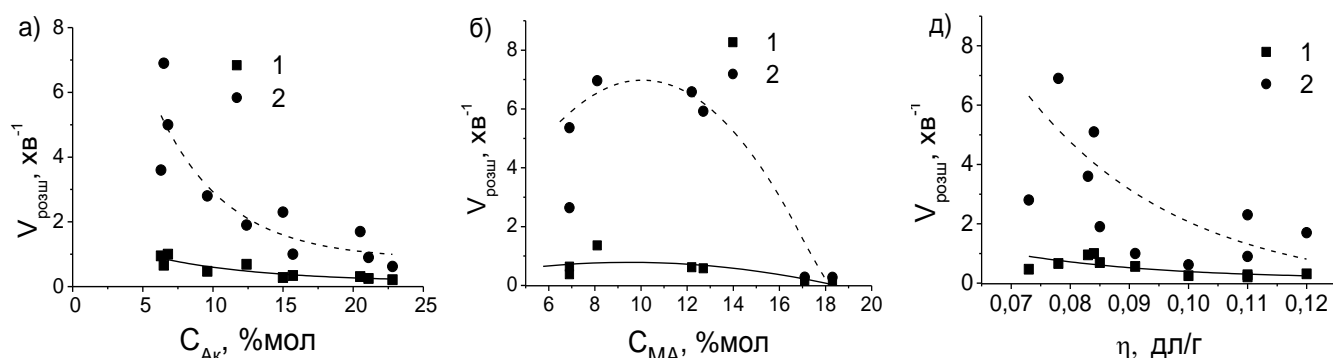


Рис. 8. Залежність швидкості розшарування, визначеної за зміною оптичної густини (1) та висоти шару відділеної водної фази (2) емульсій, отриманих в присутності РК АН-БМА-ПМ-АК (а, в) та АН-БМА-ПМ-МА (б) від вмісту функційних груп та мол. маси РК

Висока поверхнева активність, та наявність в складі синтезованих РК якірних полярних ангідридних та карбоксильних груп забезпечує їх значну адсорбційну активність щодо поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів – оксидів (TiO_2 , ZnO), гідроксидів ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), солей (гідроксиapatит), і, таким чином, створює можливість формування адсорбційних компатибілізуючих полімерних шарів певної функціональності. Залежність величини адсорбції від будови полімеру має складний характер. Зі збільшенням вмісту полярних функціональних груп (акрилова кислота, малеїновий ангідрид) величина адсорбції зростає, що може бути зумовлено зростанням спорідненості РК до поверхні мінеральних адсорбентів.

З іншого боку, величини граничної адсорбції для кополімерів, що містять в своїй структурі ланки третинного аміну, на 50-80% більші, ніж у випадку кополімерів без цих груп. Макромолекули аміновмісних РК знаходяться в розчині у вигляді компактних клубків, які слабо взаємодіють з молекулами розчинника та між собою, внаслідок утворення внутрішньомолекулярних донорно-акцепторних або сольових зв'язків за участю карбоксильних груп ланок МА та атому нітрогену третинного аміну, що впливає з даних ПМР-спектроскопії та віскозиметрії, описаних вище. І при адсорбції на поверхню ZnO та TiO_2 у такому вигляді, вони займають на ній меншу площадку, що й забезпечує збільшення величини адсорбції.

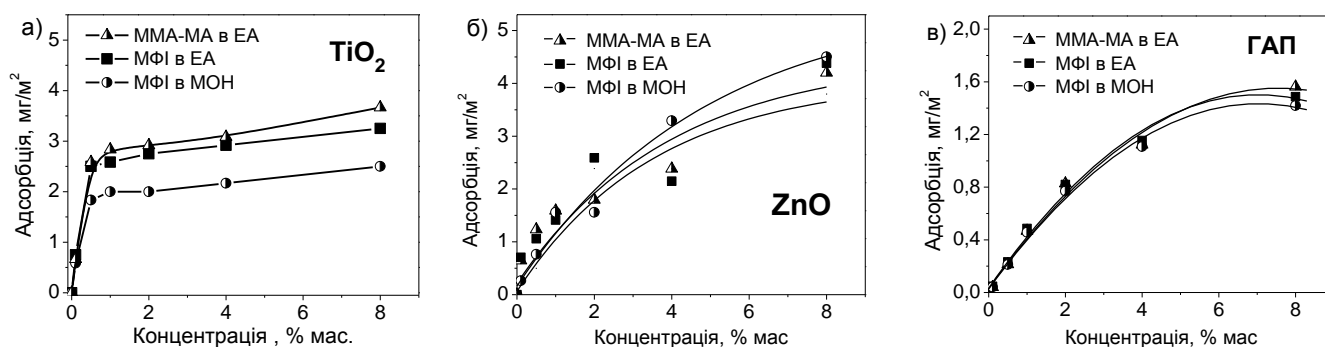


Рис. 9. Ізотерми адсорбції МФІ-I та вихідного коолігомеру MMA-MA з органічних розчинників на поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів

Результати досліджень адсорбції МФІ на поверхні дисперсних наповнювачів (рис. 9) виявили наступні закономірності: по-перше, величини адсорбції як вихідного олігомеру MMA-MA так і МФІ є доволі близькими за однакових умов; по-друге - у випадку ZnO та TiO₂, для яких характерні фізичні (TiO₂) та/або лабільні хімічні (ZnO) адсорбційні зв'язки, відчутна залежність величини адсорбції від природи розчинника – для полярного метанолу, як правило, величина адсорбції є нижчою, ніж для етилацетату, тоді як для ГАП (переважно хемосорбція) ця різниця практично відсутня. Тобто, молекули сильно полярного метанолу активно конкурують за адсорбційні центри на поверхні оксидів з макромолекулами МФІ, що і зумовлює менші величини адсорбції порівняно з EA. Цікаво, що на ізотермах адсорбції на ZnO не досягнуто плато. Це може пояснюватись формуванням інтра- та інтермолекулярних місткових зв'язків з молекулами МФІ, і як наслідок, утворенням полімолекулярних адсорбційних шарів.

МІКРО- ТА НАНОКАПСУЛЮВАННЯ ЗА УЧАСТЮ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРІВ

Створення мікро- і нанокапсул є однією з областей хімії полімерів, що стрімко розвиваються протягом кількох минулих десятиліть. Ці структури знаходять широке застосування в різних галузях промисловості: у створенні композитних і гібридних матеріалів, виробництві лакофарбових матеріалів, косметичних препаратів, продуктів харчування, електронних пристроїв, у біомедицині і т.ін.

Синтезовані РК були застосовані для одержання полімерних мікрокапсул (МК) розробленим нами екстракційно-коацерваційним методом інкапсулювання рідких і твердих олеорозчинних речовин, зокрема вуглеводнів (низькокиплячих та парафінів), органорозчинних барвників, ароматичних речовин, який дозволяє отримувати мікрокапсули з органічним "ядром" та полімерною оболонкою на основі нових біфільних кополімерів, що містять різні функціональні групи (пероксидні, карбоксильні, ангідридні, нітрильні). Розроблений метод відрізняється від відомих коацерваційних методів тим, що інкапсулюючий РК розчиняється разом з капсульованою речовиною в їх спільному розчиннику (етилацетат), обмежено розчинному у воді. Після диспергування цього розчину у насиченому органічним розчинником водному розчині і досягнення рівноваги рідина-рідина, ця рівновага повільно зміщується в бік екстракції етилацетату з дисперсної фази внаслідок додавання в систему води (рис. 10). Оскільки РК не розчиняється у вуглеводнях,

відбувається його осадження на поверхні крапель та утворення щільної оболонки по мірі зменшення концентрації етилацетату в дисперсній фазі.

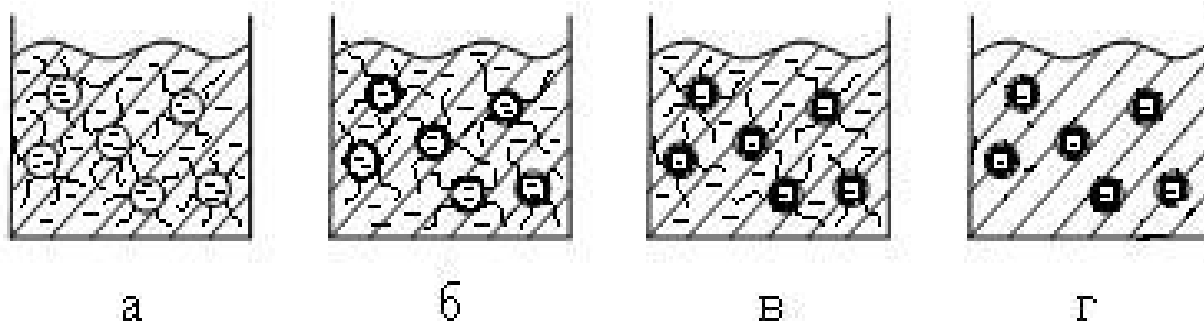


Рис. 10. Екстракційно-коацерваційний метод мікрокапсулювання: а – емульсія органічного розчину плівкоутворювача з речовиною, що інкапсулюється, стабілізована ПАР у насиченому органічному розчиннику водному розчині; б – стадія утворення нової фази, збагаченої плівкоутворювачем, у мікрокраплях під час екстрагування органічного розчинника водою; в – стадія отверднення мікрокапсул; г – стадія відмивки розчинника і ПАР

Наявність закапсульованих вуглеводнів підтверджена комплексним термічним аналізом – на дериватограмах спостерігається ендотермічний пік: у випадку гексану з втратою маси за рахунок випаровування гексану, для твердого парафіну – без втрати маси, зумовлений фазовим переходом.

Таблиця 6

Умови формування та деякі колоїдно-хімічні властивості мікрокапсул (стабілізатор – 0,5% ПВС на водну фазу, швидкість диспергування – 600об/хв)

Кополімер	Ядро МК	Співвіднош. фаз [розч.пол]:[водна фаза]	Трозч. К	D_N , мкм	D_w , мкм	Коеф. полі-дисперсн, k_p	Товщ. обол., мкм	$[O_{акт}]$, %
АН:БМА:ПМ:АК 31:40:6:23	Гексан	1:30	298	29,7	46,9	1,58	4,7	
АН:БМА:ПМ:АК 46:39:5:10	Гексан	1:30	298	43,0	53,8	1,25	6,7	
	Гексан*	1:30	298	43,0	53,8	Утворюється коагулюм		
АН:БМА:ПМ:АК 44:39:11:6	Гексан	1:30	298	56,6	76,4	1,35	8,9	
АН-БМА-ПМ-Ак 46:39:5:10	Парафін	1:10	323	27,6	31,2	1,13	5,0	0,35
АН-БМА-ПМ-Ак 44:39:11:6	Парафін	1:10	323	32,5	36,9	1,14	5,9	0,63
АН:БМА:ПМ:МА 50:36:6:8	Барвник дисперсний синій	1:30	278	61,1	90,4	1,48	11,8	1,22
		1:30	313	57,9	74,1	1,28	11,2	1,19

* як водну фазу використовували водний розчин ПВС без етилацетату

Склад РК має значний вплив на колоїдно-хімічні властивості одержаних МК. Так, зі збільшенням вмісту в структурі РК ланок АК та МА розмір частинок зменшується (табл. 6). Враховуючи те, що, як було показано раніше, зі збільшенням вмісту гідрофільних ланок в структурі РК зростає їх емульгуюча та стабілізуюча здатність, а при формуванні менших частинок різко зростає площа поверхні, яку необхідно стабілізувати, очевидно, що використання таких РК буде приводити до одержання

дисперсій з меншим розміром частинок. Тобто, можна зробити висновок, що синтезовані кополімери служать в даній системі не лише як оболонкотвірний матеріал, а й як емульгатор і стабілізатор поверхні МК.

Таблиця 7

Залежність ефективності капсулювання від природи ядра, оболонки та умов формування МК (стабілізатор - 0,5% ПВС на водну фазу)

№	Природа РК	Швидк. дисперг., об/хв	D_N , мкм	Коеф. полі-дисперсн, k_p	Товщ. обол., мкм	Ефективн. капсулювання, %
Ядро МК - гексан						
70	АН:БМА:Ст:МА 50:28:14:8	600	64,0	1,28	10,0	15,6
71*		600	63,4	1,36	9,9	83,0
Ядро МК - лаврова ефірна олія (ЛЕО)						
93	АН-БМА-Ст-МА 50:28:14:8	500	70,0	1,68	12,4	54,9
95		700	57,1	1,32	10,3	47,2
Ядро МК - парафін						
112	АН-БМА-Ст-МА 50:28:14:8	600	62,8	1,28	11,4	90,7
Н2	АН-БМА-ПМ-Ак 44:39:11:6	600	32,5	1,14	5,9	86,0

* – МК зразка №70 після проведення "заліковування" оболонки

Дослідження залежності колоїдно-хімічних властивостей МК від параметрів процесу свідчать, що збільшення температури процесу призводить до зростання як розміру МК, так і індексу полідисперсності (табл. 6). Це зумовлено тим, що поверхневий натяг зменшується з підвищенням температури. Чим нижче поверхневий натяг на межі розділу фаз вода-олія, тим краще диспергування, і отримуються дрібніші частинки дисперсної фази. В той же час збільшення швидкості перемішування, тобто інтенсивності диспергування, як і очікувалось, приводить до формування мікрокапсул меншого розміру і зниження коефіцієнта полідисперсності, що підтверджує формування МК в результаті екстракційно-коацерваційного процесу з мікрокрапель дисперсії.

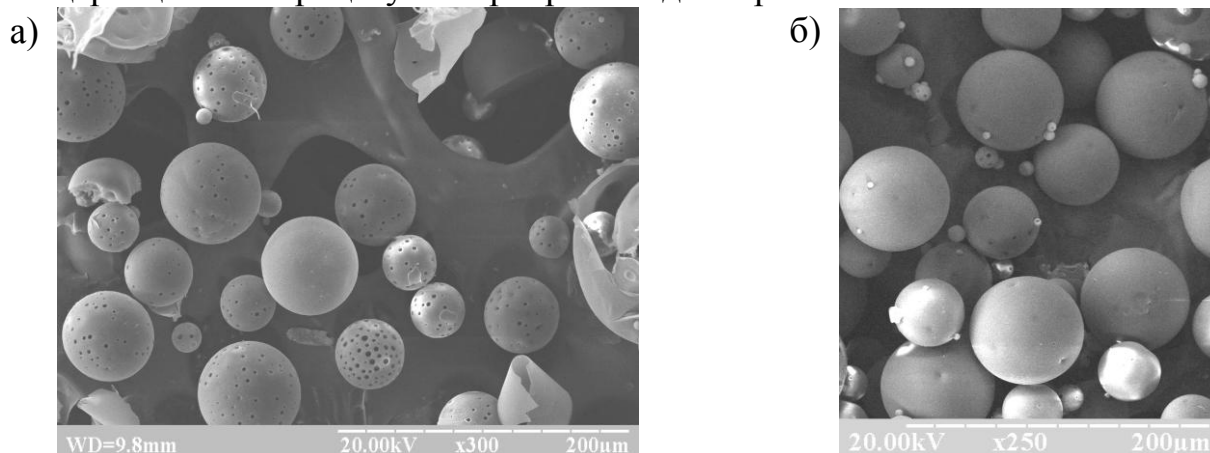


Рис. 11. Мікрофотографії МК з гексаном до (а) та після (б) "заліковування" пор оболонки

Ефективність капсулювання залежить, в першу чергу, від природи капсульованої речовини та умов одержання МК (табл. 7) і зростає в ряду гексан < лаврова ефірна олія < парафін, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням температури кипіння в даному ряду і зменшенням леткості речовини та їх здатності дифундувати через оболонку. Видно (рис. 11а), що оболонка МК є не суцільною, а пористою. Така структура оболонки негативно впливає на ефективність капсулювання летких

речовин, таких як гексан. Тому було проведено адаптування розробленого методу для мікрокапсулювання летких речовин, що полягало в прогріві отриманих МК при температурі, вищій за температуру склування РК. В результаті відбувається заліковування пор (рис. 11б), і, як наслідок, різке зростання ефективності капсулювання (табл. 7, зразок 71).

Також розроблено метод одержання мікрокапсул з неорганічним ядром мікрокапсулюванням у зворотних емульсіях, при якому поєднано процеси формування полімерної оболонки на основі синтезованих кополімерів з одночасним золь-гель синтезом ядра мікрокапсул. Видно, що отримуються унімодальні МК з низьким коефіцієнтом полідисперсності та пероксидованою оболонкою. З ростом концентрації РК в системі розмір частинок падає.

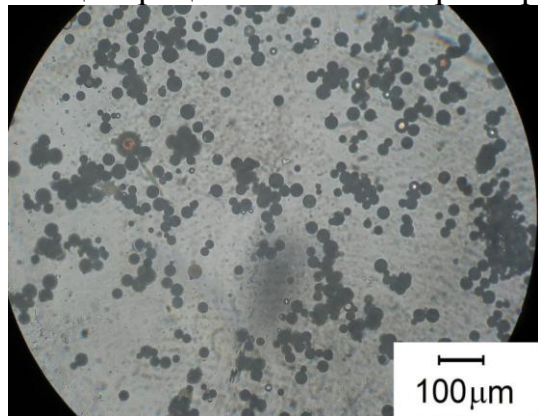


Рис. 12. Мікрофотографія МК з твердим SiO_2 ядром та оболонкою РК ПМ-БА-МА

Таблиця 8
Вплив умов синтезу на розмір МК з твердим SiO_2 ядром і вміст пероксидних фрагментів $[\text{O}_{\text{act.}}]$ в оболонці ($[\text{водна фаза}]:[\text{хлороф}]=1:10$, $T=298\text{K}$)

Природа РК	C_{PK} на SiO_2 , %	D_N , мкм	k_{pol}	Товщ. оболон., мкм	$[\text{O}_{\text{act.}}]$ в обол. %
АН-БМА-ПМ-Ак (46:39:5:10 % мол.)	10	27,9	1,18	0,9	сліди
ПМ-БА-МА (15:50:35 % мол.)	4	32,7	1,09	0,5	сліди
	10	21,5	1,11	0,7	0,18
	14	17,9	1,17	0,8	0,24
	20	16,9	1,15	1,0	0,38

Одним з найпростіших методів отримання капсульованих неорганічних дисперсних частинок є формування на їх поверхні полімерної оболонки за рахунок адсорбції. Не дивлячись на незначну товщину полімерної оболонки на поверхні дисперсного гідроксиду магнію (МГ) та BaTiO_3 (0,3-1,7 нм в залежності від концентрації розчину, з якого проводилась адсорбція), така модифікація зумовлює суттєву зміну поверхневих властивостей частинок. Для наночастинок МГ, капсульованих в полімерній оболонці, загальна поверхнева енергія знижується на 20-25 мН/м, а седиментаційна стабільність суспензій НЧ МГ та BaTiO_3 зростає більш, ніж на порядок у воді та в 3-8 разів в толуені. Тобто, адсорбційна оболонка РК запобігає агломерації їх у суспензії за рахунок утворення стеричного та/або електростатичного бар'єра. Слід зазначити, що залежність седиментаційної стабільності суспензій дисперсних НЧ від кількості адсорбованого РК є екстремальною, причому максимум стабільності відповідає початку плато на ізотермах адсорбції. Тобто, вже при такій кількості адсорбованого полімеру забезпечується створення щільного полімерного шару на поверхні частинок, тоді як надлишковий полімер може призводити до їх агломерації внаслідок виникнення сил притягання, механізм яких може бути різний (ван-дер-ваальсівські взаємодії, так звані "сили збіднення" (depletion forces)).

Оскільки синтезовані РК здатні формувати в розчинах міцелоподібні структури, і містять карбоксильні (що утворюються у водних розчинах з ангідридних) та інші функційні групи, що можуть зв'язувати іони металів за рахунок іонних зв'язків

та/або комплексоутворення, було проведено синтези гібридних органо-неорганічних наночастинок в цих структурах (рис. 13), які виконують роль концентраторів іонів металів, а також м'яких шаблонів, що обмежують ріст кристалів, та стабілізаторів сформованих НЧ. Формування неорганічного ядра (ГАП та селеніду кадмію) іонообмінними реакціями з розчинів відповідних солей підтверджено рентгеноструктурним методом. Обробка рентгенограм за рівнянням Селякова-Шерера свідчить, що проведення синтезу в міцелоподібних структурах реакційноздатних кополімерів зумовлює зниження розміру кристалітів на 30-80% в залежності від природи неорганічної фази.

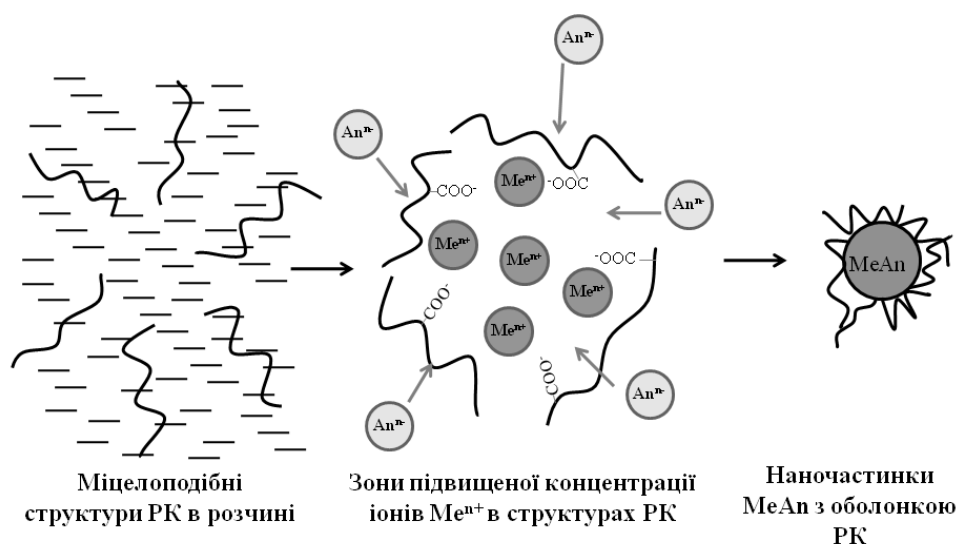


Рис.13. Синтез гібридних органо-неорганічних НЧ в міцелоподібних структурах РК в розчині.

При постійній концентрації прекурсору – ацетату кадмію – розмір НЧ зменшується зі збільшенням співвідношення $[PK]:[CdSe]$ (рис. 14). Це зумовлено зростанням кількості центрів зародкоутворення, якими слугують надмолекулярні структури РК.

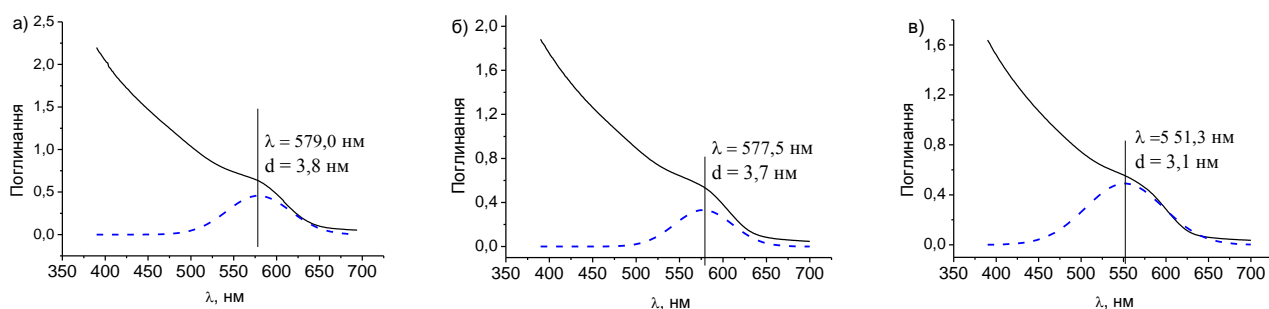


Рис. 14. Спектри поглинання гідрозолів наночастинок CdSe, отриманих при співвідношеннях $[PK]:[CdSe] = 1:2$ (а); $1:1$ (б), $2:1$ (в); ПМ-БА-МА (19:35:46% мол.)

Реакційні кополімери забезпечують вищу стабільність гідрозолів CdSe в порівнянні з типовими низькомолекулярними емульгаторами-стабілізаторами, наприклад, ДС-10. Причому, стабільність зберігається і після діалізу та після редиспергації наночастинок в хлороформі (Табл. 9). Тобто, таким чином було отримано стабільні органозолі НЧ, що може бути використано для формування полімерних наноконкомпозитів. Крім того, в результаті золь-гель процесу в присутності РК на поверхні синтезованих НЧ (наприклад, гідроксиапатиту) формується полімерна оболонка з пероксидними групами, здатними ініціювати радикальні процеси (Табл. 10).

Таблиця 9

Залежність характеристик гідрозолів НЧ CdSe від природи РК та умов синтезу ($[CdSe]:[PK]=1:1$)

	РК	λ , нм	E_g , eV	Дч, нм	Стабільність
1	ДС-10	585,8	2,12	4,0	Осідає ч/з 7 дн.
2	ПМ-БА-МА-МАДМАЕ	580,7	2,14	3,8	Стабільн 2 міс.
3*	(19:35:25:21 % мол.)	560,6	2,21	3,3	Стабільн 2 міс.
4	ПМ-БМА-МА-МАДМАЕ	559,8	2,21	3,3	Стабільн 2 міс.
5**	(25:31:22:22 % мол.)	559,0	2,22	3,2	Стабільн 2 міс.

* – зразок №2 після проведення діалізу; ** – зразок №4 відмитий і переведений в хлороформ

Імобілізація тонких шарів пероксидовмісних РК на поверхні дисперсних органічних та мінеральних частинок дозволяє регулювати властивості поверхні через формування на ній полімерних шарів заданої товщини і функціональності в результаті прищепленої полімеризації мономерів різної природи, ініційованої за рахунок попередньо іммобілізованих пероксидних фрагментів. Поверхня, особливо високодисперсна, суттєво впливає на елементарні стадії радикальних процесів, які відбуваються на межі розділу фаз, – ініціювання, ріст і обрив ланцюга – як внаслідок дифузійних обмежень, так і в результаті зміни енергії активації цих стадій, зокрема енергії активації розпаду ініціатора.

Дослідження кінетики процесу розкладу пероксидних фрагментів РК, іммобілізованих в оболонці як гібридних полімер-мінеральних, так і полімер-органічних дисперсних частинок свідчать, що процес відбувається за механізмом, що описується кінетичним рівнянням першого порядку, а індукований розпад пероксидних груп відсутній. Отримані значення енергії активації розкладу є значно нижчим за енергію активації розкладу пероксидних груп РК в розчині (табл. 11). Таке зниження термостійкості -О-О- груп може бути обумовлене як зниженням енергії -О-О- зв'язку під впливом електронних і полярних ефектів поверхневих груп наповнювача, так і за рахунок обмеження рухливості іммобілізованих макромолекул. На користь останнього свідчить зниження ентропії процесу в порівнянні з розкладом в розчині.

Таблиця 11

Кінетичні параметри термічної дисоціації пероксидного зв'язку в РК, іммобілізованих в оболонці МК з ядром різної природи ($T=403K$)

Ядро	Оболонка	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
ГАП	ПМ-МА	119±5	25,1	115	-47,3	134
BaTiO ₃	BA-ПМ-МА/31:32:37	112±6	22,8	109	-65,8	136
БДС	АН-БМА-ПМ-АК 46:39:11:6	132±7	28,9	129	-15,5	135

Процеси полімеризації, ініційовані з поверхні дисперсних частинок, характеризуються деякими особливостями. По-перше, порядок реакції за ініціатором (n) є більшим за 0,5 (табл. 12), який є характерним для радикальних

Таблиця 10

Залежність кількості іммобілізованого РК на поверхні НЧ ГАП від умов синтезу

C_{CaCl_2} , %	$C_{(NH_4)_3PO_4}$, %	C_{PK} , % на ГАП	$[O_{акт}]$, %	A, мг/г
2,50	2,00	10	0,30	57
0,83	0,66	10	0,37	70
0,83	0,66	25	0,96	182

процесів. Поясненням цього може бути те, що фіксація макромолекул РК в адсорбційних шарах веде до різкого зростання локальної концентрації пероксидних груп в зоні реакції. За цих умов більшість матеріальних і, можливо, кінетичних ланцюгів, обриваються через передачу ланцюга на пероксидні та інші функціональні групи іммобілізованого РК. Це й зумовлює зростання порядку реакції.

Таблиця 12

Характеристики процесу прищепленої полімеризації, ініційованої з поверхні МК з пероксидвмісною оболонкою

C _{ПМ} (моль/л)	T (K)	W _{пол} • 10 ⁵ (моль/(л•с))	Кон- вер- сія, %	K _{полΣ} • 10 ⁴ , л ^{0,5} /(моль ^{0,5} •с)		Поряд по ініціа- тору	Г _{прищ.} , мг/г	Ефект. прищ, f %	Товщ. полім оболонки, нм	ММ _{пол} • 10 ⁻³ (Г•моль ⁻¹)
				Експерим	Середн.					
SiO ₂ / ПМ-БА-МА (15:50:35 % мол.), [O _{акт.}] = 0,38%, мономер – Ст, C _{мон} = 3 моль/л										
0,0075	381	2,28	25,9	9,5	9,3±0,3	0,99	31,4	1,3	167	221
0,010		2,83	27,5	8,8			57,6	2,9	312	223
0,015		4,60	34,0	9,6			105,1	6,7	582	237
0,020		5,79	33,6	9,1			128,9	11,3	724	238
0,010	371	1,67	22,6	5,2					260	
0,010	391	4,50	38,2	14,1					174	
БДС/АН-БМА-ПМ-АК (46:39:11:6моль), [O _{акт.}] = 1,52%, мономер – Ст, C _{мон} = 2,7 моль/л										
0.0025	380	1,05	31,9	1,3	1,4±0,02	0,69				213
0.005		1,65	38,4	1,4						205
0.01		2,37	44,8	1,3						189
0.02		3,67	58,1	1,4						178

Іншою особливістю є те, що молекулярна маса неприщепленого полімеру слабо залежить від концентрації пероксидних фрагментів в системі, або навіть зростає зі збільшенням їх вмісту. Це може пояснюватись тим, що полімеризація в основному відбувається у приповерхневому шарі МК, де реакції обриву ланцюга пригнічуються в результаті дифузійного контролю. А зростання концентрації МК з пероксидною оболонкою в системі викликає збільшення об'єму цієї реакційної зони,

що приводить до збільшення середньої молекулярної маси синтезованого полімеру.

Здатність пероксидних фрагментів оболонки дисперсних частинок ініціювати прищеплену полімеризацію забезпечує можливість цільової функціоналізації їх поверхні за рахунок підбору природи прищеплюваного полімеру. Як показали дослідження, седиментаційна стабільність суспензій на основі модифікованих у такий спосіб наночастинок, визначається природою прищепленого полімеру та його спорідненістю з розчинником, в якому сформовано суспензію (рис. 15).

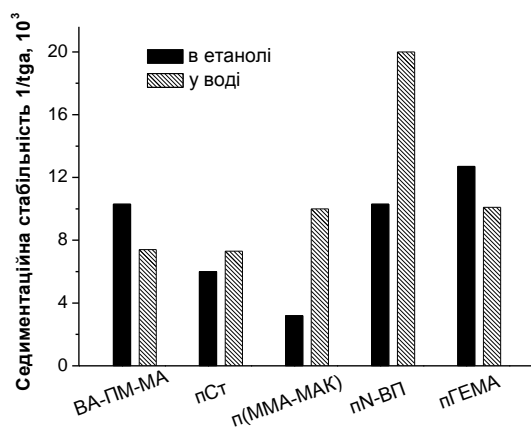


Рис. 15. Залежність седиментаційної стабільності суспензій BaTiO₃ від природи прищепленої полімерної оболонки

ФОРМУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНИХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РЕАКЦІЙНОГО НАПОВНЕННЯ

Наявність в оболонці мінеральних частинок функціональних фрагментів, здатних ініціювати радикальні процеси, дозволяє використовувати їх і для одержання полімер-мінеральних композитів методом реакційного наповнення.

З використанням НЧ гідроксиду магнію з реакційною оболонкою РК було отримано композити на основі гомополіпропілену (ГПП) та блок- і статистичних кополімерів етилену та пропілену (БПП, СПП). В даному випадку неорганічні НЧ з реакційними оболонками слугують структуруючим агентом, забезпечуючи утворення хімічних зв'язків наночастинка-полімер та частково зшитого міжфазного шару навколо частинок. Так, на мікрофотографії зламу зразка композиту на основі немодифікованого МГ (рис. 16а) злам проходить чітко по межі «частинка-полімер», не помітно слідів текучості або фібриляції полімеру. При введенні пероксидованого МГ (рис. 16 б) спостерігається в основному когезійний розрив і тенденція до фібриляції матриці, що свідчить про формування міцних зв'язків НЧ-полімер.

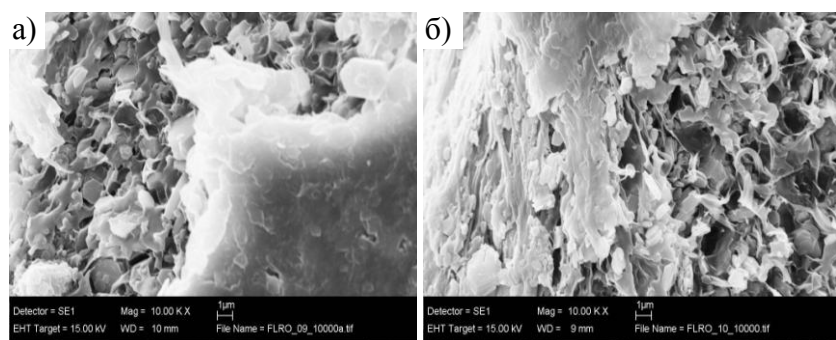


Рис. 16. СЕМ мікрофотографії поверхні зламу композитів МГ-СПП: композит на основі немодифікованого МГ (а), МГ, модифікованого ПМ-БА-МА (б),

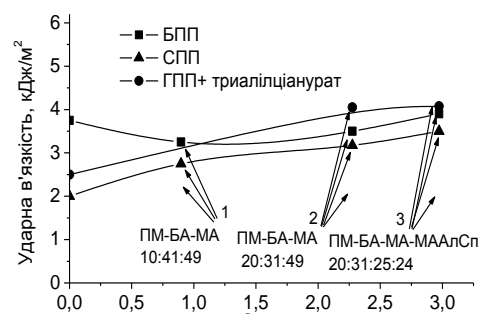


Рис. 17. Залежність ударної в'язкості композитів МГ-ПП від вмісту пероксидних груп на поверхні дисперсного МГ та природи полімерної матриці

Крім того, використання пероксидованих НЧ в композиті сприяє їх рівномірному розподілу в матриці, що забезпечує підвищення фізико-механічних характеристик композиту, зокрема ударної в'язкості (рис. 17).

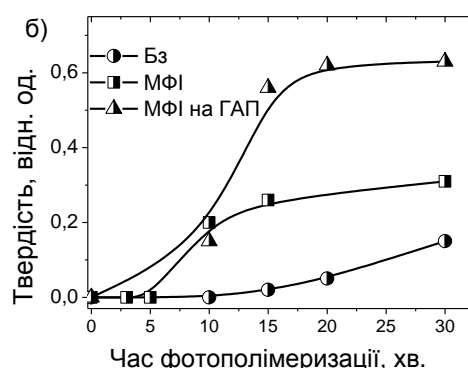
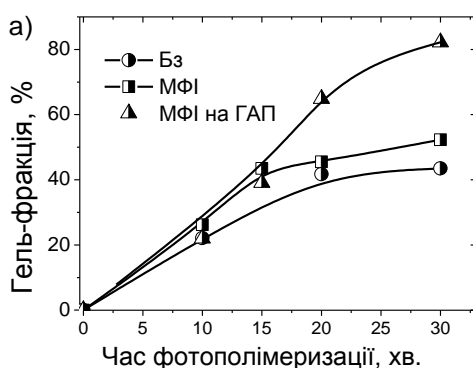


Рис. 18. Залежність вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок (б) фотополімерних композицій на основі поліестерної смоли ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3 (60:40 мас.ч.) від часу фотополімеризації; $C_{Бз} = 2,6\%$, $C_{МФІ} = 2,0\%$, $C_{ГАП/МФІ} = 2,5\%$, $A_{МФІ} = 153$ мг/ГГАП

Для одержання нанокompозитних плівок також можуть бути використані мінеральні НЧ з оболонкою МФІ. Видно (рис. 18), що при використанні як

фотоініціатора частинок ГАП з оболонкою МФІ спостерігається прискорення процесів зшивання та тверднення композитної плівки в порівнянні з низькомолекулярним бензоїном та полімерним МФІ, тобто іммобілізація полімерного фотоініціатора в оболонці наночастинок ГАП призводить до зростання його фотоініціюючої активності, очевидно, внаслідок збільшення швидкості фотолізу ініціюючих груп, іммобілізованих в оболонці гібридних НЧ.

ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК НА ПЛАНАРНИХ ПОВЕРХНЯХ ТА ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНИХ НАНОСТРУКТУРАХ НА ЇХ ОСНОВІ

Останнім часом все більшого поширення набувають тонкоплівкові нанокompозитні матеріали на основі функціональних полімерів та неорганічних (метали, оксиди металів, солі, вуглецеві нанотрубки) наночастинок, причому особливу увагу привертають способи їх одержання, при яких наночастинок синтезуються *in situ* в полімерній матриці в умовах обмеженого росту кристалів – в порах полімерних гелів, структурах блок-кополімерів, плівках Ленгмюра-Блоджет.

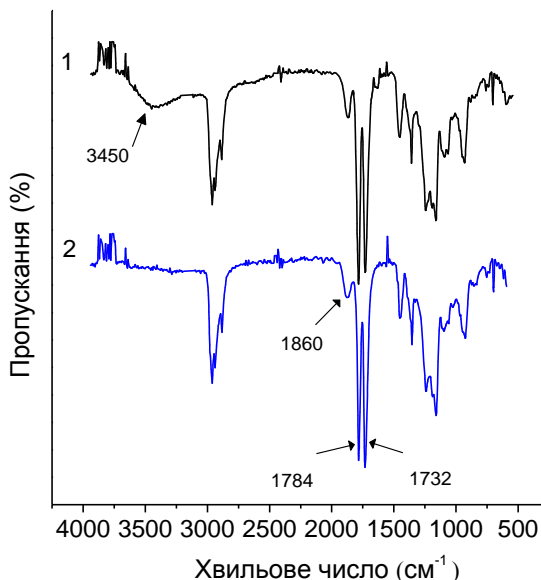


Рис. 19. ІЧ-спектри плівок на основі РК ПМ-БА-МА та ПЕГ-200 до (1) та після (2) прогріву при 393К

Синтезовані РК можуть формувати тонкі плівки з сітчастою структурою як за рахунок реакцій пероксидних груп, так і за рахунок взаємодії ангідридних груп з біфункціональними сполуками, наприклад, спиртами. Формування сітчастих структур лише за рахунок пероксидних груп забезпечується при відносно високих температурах (393К), при цьому величина гель-фракції не перевищує 82%. В той же час, введення в склад плівок ПЕГу дозволяє за тих же умов отримувати плівки зі ступенем зшивки до 98%. ІЧ-спектри плівок, отримані до та після їх прогріву (рис. 19) підтверджують перебіг реакцій ацилування при їх структуруванні в результаті взаємодії макромолекул РК та ПЕГ. Практично зникає смуга поглинання спиртових гідроксилів. Одночасно зменшуються інтенсивності смуг, які відповідають карбонілу малеїнового ангідриду. Тобто формування зшитої плівки відбувається за двома механізмами – за рахунок радикальних процесів, а саме передачі ланцюга на полімер, та за рахунок реакції між гідроксильними групами ПЕГу та МА.

АСМ зображення підтверджують ці висновки (рис. 20). Вони демонструють, що в результаті спін-коатингу на поверхні скляних пластинок формується тонка полімерна плівка з нетривіальною структурою. Спостерігаються дефекти поверхні у вигляді лунок, рівномірно розташованих по всьому слайду, що очевидно, пояснюється фазовим розділенням між РК та ПЕГ. Ситуація різко змінюється після прогріву цього покриття - формування сітки приводить до гомогенізації покриття. Після охолодження зразка розділення фаз не відбувається, формується рівномірне покриття товщиною 30-40 нм.

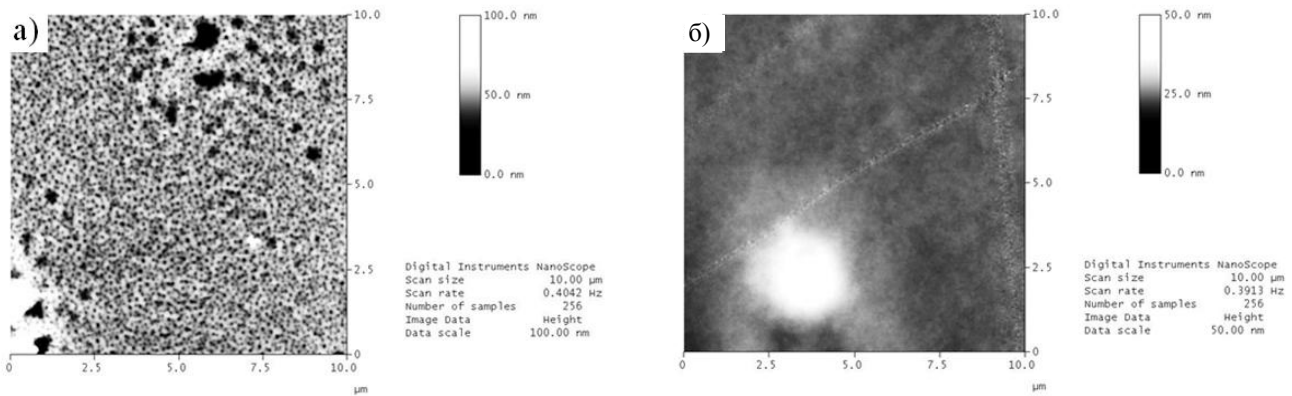


Рис. 20. АСМ-зображення скляних підкладинок з тонкою полімерною плівкою на основі РК ПМ-МА-ДМАЕ та ПЕГ-200 до (а) та після прогріву при 393К (б)

Дослідження фізико-хімічних властивостей тонких плівок РК на планарних поверхнях, а саме складових поверхневої енергії, які визначали за методом двох рідин, дозволяють краще зрозуміти процеси, що відбуваються в плівках РК при їх формуванні. Кути змочування поверхні плівок РК полярною (вода) та неполярною (метилен йодистий) рідинами практично накладаються (рис. 21а), що є характерним для амфіфільних поверхонь. Після прогріву при 353К загальна вільна поверхнева енергія плівки знижується, модифікована поверхня стає більш гідрофобною – кут змочування водою збільшується на 15-20°, а розподіл кутів змочування для метилену йодистого розширюється (рис. 21б). Дисперсійна складова поверхневої енергії зростає, а воднева різко зменшується.

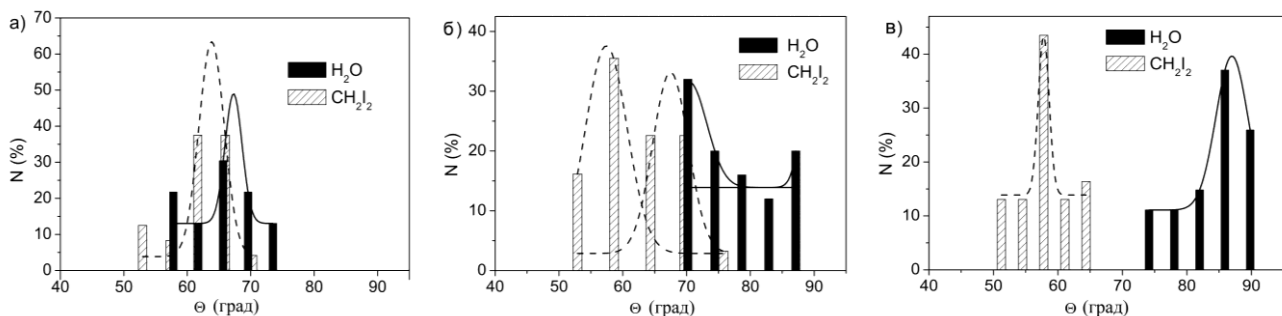


Рис. 21. Гістограми розподілу кутів змочування тонких плівок на основі РК ПМ-БА-МА та ПЕГ-200 без прогріву (а), прогрітих при 353К (б), прогрітих при 393К (в) (суцільні лінії – обробка Гаусом кутів змочування водою, пунктирні - кутів змочування метиленом йодистим

На нашу думку, головною причиною змін гідрофобності поверхні є конформаційні зміни макромолекул РК, нанесених на поверхню скляних слайдів. Спочатку, при нанесенні макромолекул РК на поверхню формується полімерна плівка з невпорядкованою нерівноважною структурою внаслідок швидкого випаровування розчинника. При прогріві плівка РК переходить у в'язко-текучий стан, рухливість його макромолекул збільшується, що дозволяє їм змінювати свою конформацію, орієнтуватись таким чином, щоби полярні групи переважно були направлені і контактували з високополярною поверхнею підкладки (скла), а неполярні групи орієнтувались і "виходили" на міжфазну поверхню з повітрям. Паралельно з процесом впорядкування наношару РК відбувається його зшивка, яка стабілізує нову структуру внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків, що кардинально зменшують рухливість макромолекул РК. Прогрів при вищій температурі викликає подальшу гідрофобізацію поверхні, спостерігається більша

різниця в кутах змочування водою та CH_2I_2 , а також звуження розподілу кутів змочування (рис. 21в)

Згідно розрахунків, в отверджених плівках РК залишається більше 50% пероксидних груп, що не розклались. Це дозволяє проводити подальшу модифікацію поверхні та формувати функціональні полімерні покриття через реакції "прищеплення від" полімерних ланцюгів різної природи (Рис. 22).

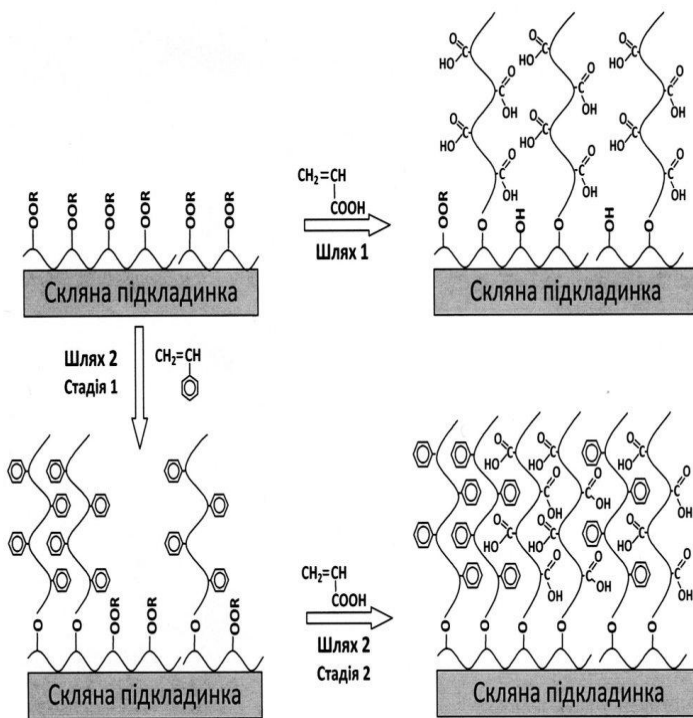


Рис. 22. Схема синтезу тонкого гомополімерного шару ПАК (шлях 1) та шару пСт/ПАК з мозаїчною структурою (шлях 2) прищеплених до планарної поверхні

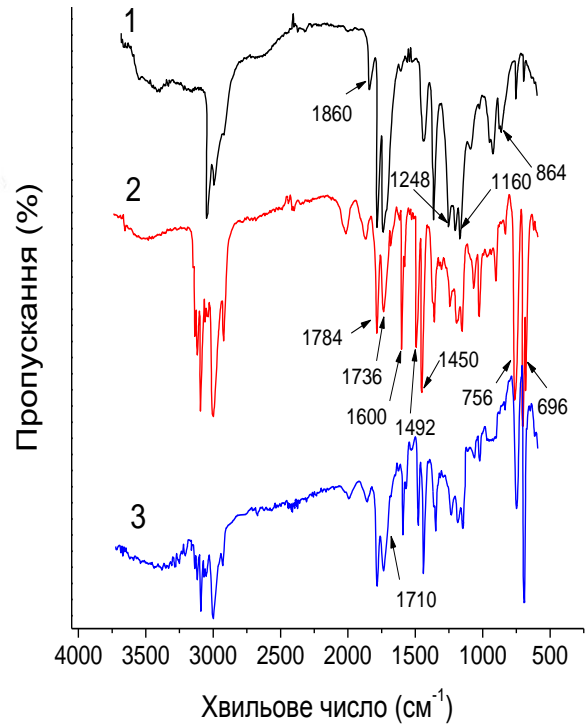


Рис. 23. ІЧ-спектри полімерних плівок: 1 – отверджена плівка ПМ-МА/ПЕГ-200; 2 – плівка з прищепленим шаром пСт; 3 – плівка, отримана в результаті послідовного прищеплення ланцюгів пСт та ПАК

Отримано прищеплені полімерні шари двох типів: 1) гомополімерні на основі поліакрилової кислоти та 2) "мозаїчні" – послідовною прищепленою полімеризацією мономерів, які різко відрізняються за полярністю – стирену та акрилової (чи метакрилової) кислоти. Полімерний шар з мозаїчною структурою містить наносегреговані гідрофільні ділянки ПАК, відділені одна від одної гідрофобними ланцюгами пСт. ІЧ-спектри отриманих плівок (рис. 23, спектри 2 і 3) підтверджують прищеплення ланцюгів пСт та ПАК в результаті полімеризації відповідних мономерів.

Завдяки присутності у структурі прищеплених полімерів карбоксильних груп, здатних до іонного та комплексного зв'язування іонів металів, відкриваються можливості формування в них напівпровідникових НЧ, за допомогою іонообмінних реакцій. Золь-гель синтез нанокристалів (НК) напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ відбувався в результаті послідовного насичення солями Cd^{2+} і обробки сірководнем гідрогелевої матриці, роль якої виконували набряклі у водних розчинах прищеплені ланцюги ПАК (рис. 24).

Структура отриманих нанокомпозитних плівок з вбудованими нанокластерами CdS визначається природою прищеплених макроланцюгів. На СЕМ та АСМ

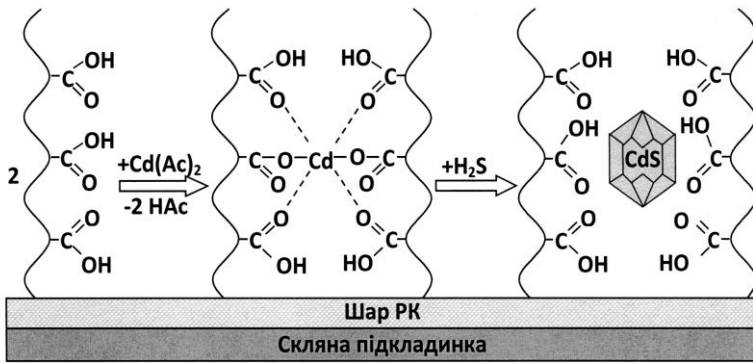


Рис. 24. Іонообмінний золь-гель процес синтезу напівпровідникових наночастинок, у гідрофільних ділянках пАК тонких полімерних плівок

макроланцюгів пСт та пАК кристалізуватись пригнічується, що приводить до утворення аморфного полімерного шару, у якому НК CdS розподіляються досить рівномірно (рис. 25 в). Приблизний середній розмір НК, оцінений за АСМ, становить 10÷15 нм, в той час як їх агрегати сягають мікронного розміру.

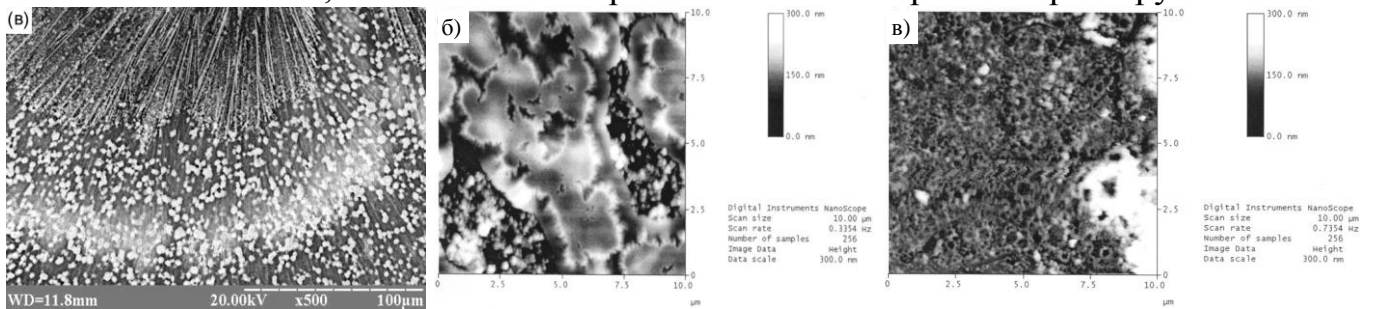


Рис. 25. СЕМ мікрофотографія (а) та АСМ зображення (б, в) гомополімерної плівки пАК (а, б) і плівки пСт/пАК з мозаїчною структурою (в) з частинками CdS з вбудованими частинками CdS

Розмір нанокристалів CdS визначали за спектрами поглинання у видимій області (рис. 26). Одержані дані свідчать, що має місце бімодальний розподіл наночастинок. Разом з тим, чітко прослідковується різниця у співвідношенні кількості різних за розмірами кристалів в залежності від типу матриці. У неперервній пАК матриці, яка накладає одновимірне (за товщиною полімерного шару) обмеження на ріст кристалів CdS, більшу фракцію складають більші за розміром частинки (рис. 26, 1.1). У мозаїчній матриці, яка накладає обмеження по всіх трьох напрямках, більша частка належить меншим нанокластерам (рис. 26, 2.1). В останньому випадку, золь-гель реакції фактично відбуваються у нанореакторах, якими є ділянки гідрогелю пАК, відокремлені одна від іншої сегрегатами прищеплених макромолекул пСт. Сигнали, що відповідають обом елементам (Cd та S), чітко розпізнаються у спектрі ЕДРМ, вказуючи на іонообмінні реакції, які відбуваються у тонкому полімерному покритті. Причому, якщо для прищеплених шарів на основі пАК співвідношення елементів, обчислене за інтенсивністю їх сигналів, практично відповідає стехіометричному (Cd:S=52:48 %ат.) то для шарів пСт/пАК вміст Cd перевищує вміст S (Cd:S=60:40 %ат.), що може пояснюватись дифузійними труднощами проникнення іонів S²⁻ до центрів зародкоутворення в наносегрегованій матриці, обмежених ланцюгами пСт.

зображеннях нанокompatитної поліАК плівки спостерігаються достатньо великі кристаліти пАК та асоціати нанокластерів CdS, розташовані переважно у аморфних областях полімерного покриття (рис. 25 а, б). У випадку синтезу полімерного шару методом послідовної полімеризації Ст та АК, він має мозаїчну структуру, що складається з наносегрегованих макроланцюгів пСт та пАК. Очевидно, при цьому властивість

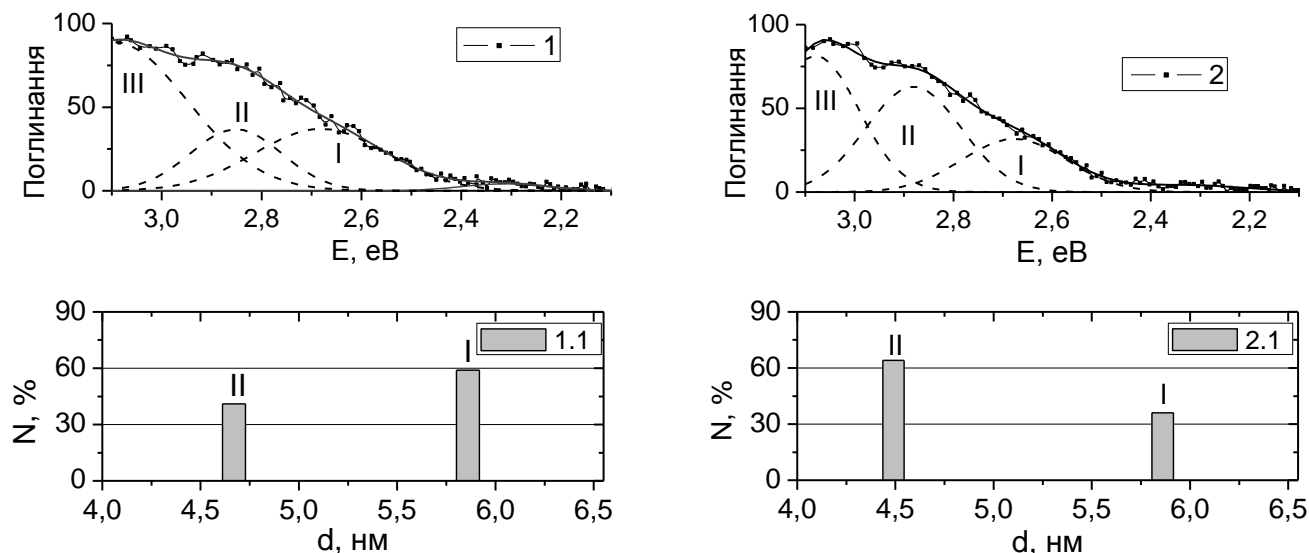


Рис. 26. Спектри поглинання та їх обробка Гаусівською функцією нанокмпозитних плівок на основі гомополімерної ПАК (1) і мозаїчної пСт/ПАК (2) матриці та НК CdS; Розраховані з відповідних спектрів гістограми розподілу за розміром НК CdS (1.1 і 2.1). I і II моди на спектрах відповідають поглинанню НК CdS різного розміру, III мода зумовлена поглинанням скляної підкладки.

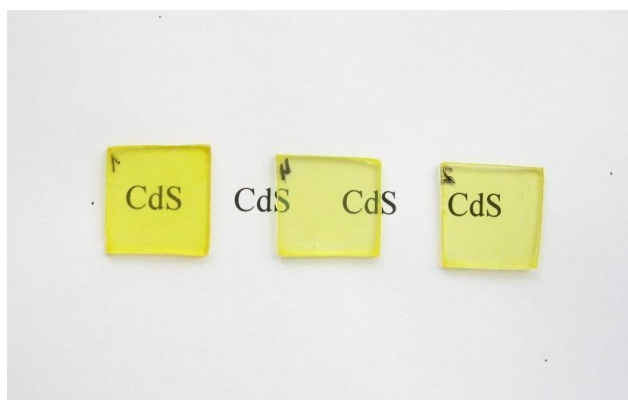


Рис. 27. Скляні підкладки з полішаровими плівками з вбудованими НК CdS. Кількість шарів (справа наліво): 1 шар, 2 шари, 3 шари. (Ступінь наповнення НК CdS – 20%)

Згідно другого методу отримання нанокмпозитних плівок іони Me^{2+} вводились одразу в розчин РК з ПЕГ-200, з якого методом спін-коатингу формувалась тонка полімерна плівка, що в результаті містить іони металу, зв'язані з полімерною матрицею за рахунок сольових та координаційних зв'язків. Структурування плівок відбувалось при прогріві ($T=373\div 393K$). В результаті формується рівномірне покриття з невеликою шорсткістю (3-5 нм) і товщиною 30-40 нм. На завершальній стадії в полімерній плівці формувались НК CdS в результаті обробки плівок РК сірководнем з газової фази. Формування та ріст наночастинок відбувається в гідрогелевій матриці – набряклому шарі сіткоподібного полімеру. На відміну від прищеплених плівок, в яких центрами кристалоутворення є карбоксильні групи ПАК, в структурованих плівках гідрофільною складовою, здатною зв'язувати іони металу через утворення донорно-акцепторних і/або сольових зв'язків, є ланки МА та ПЕГ, які слугують центрами зародкоутворення. Будову такої матриці можна представити у виді сітки полімерних ланцюгів, у чарунках яких знаходяться молекули води або органічного розчинника з розчиненими іонами Me^{2+} . Даний метод дозволяє отримувати багатшарові плівки з регульованою товщиною покриття та, як наслідок, контролювати оптичні властивості плівки (рис. 27).

Розміри НК CdS, синтезованих в тонкій полімерній плівці, визначені методом малокутової рентгенівської дифрактометрії (рис. 28б, в), є дещо меншим, ніж розмір

пор матриці, визначені цим методом (рис. 28а), що свідчить на користь припущення про формування мінеральних наночастинок переважно в таких нанореакторах.

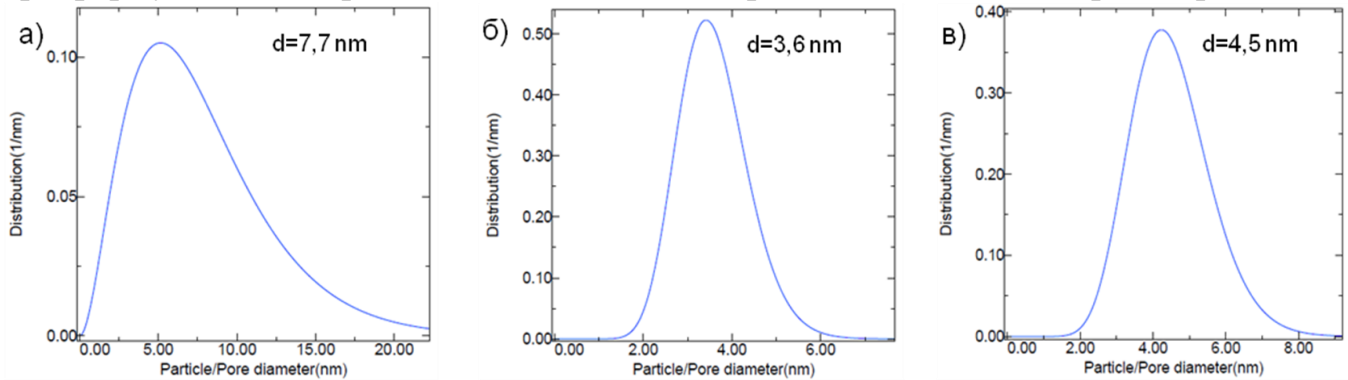


Рис. 28. Криві розподілу за розміром пор (а) в полімерній плівці РК ПМ-БМА-МА/ПЕГ різної довжини та НК CdS (б, в), вбудованих в полімерну плівку, отримані методом МКРД: а, в - ПЕГ-200, б - ДЕГ

Обробка спектрів поглинання отриманих нанокомпозитних плівок функцією Гауса дає лише один максимум (рис. 29), тобто в даній полімерній матриці формуються унімодальні НК CdS, а результати спектроскопії добре узгоджуються з даними МКРД.

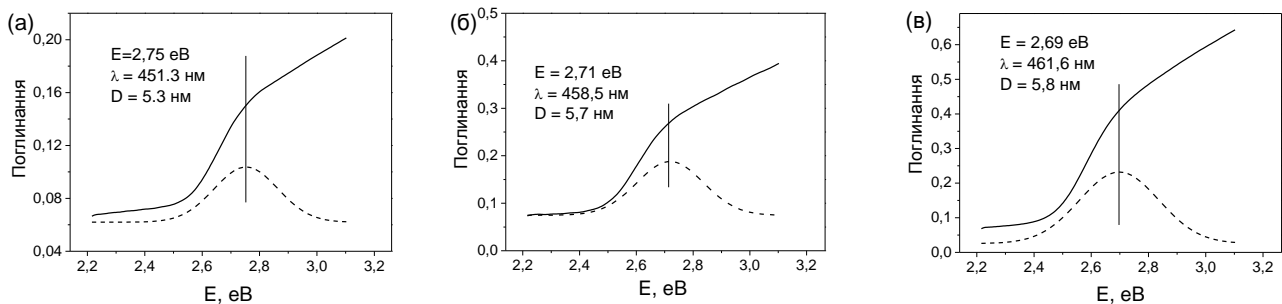


Рис. 29. Оптичні спектри нанокомпозитних плівок на основі ПМ-БМА-МА-МАДМАЕ (27:33:19:21) та ПЕГ-200 з вбудованими НК CdS: 1 шар (а), 2 шари (б), 3 шари (в)

Оптична густина одержаних плівок зростає симбатно з кількістю сформованих шарів нанокомпозиту, а спектри поглинання демонструють батохромний (червоний) зсув максимумів поглинання, зумовлений збільшенням розміру НК CdS. Цей ефект пояснюється, очевидно, специфікою формування нанокомпозитних плівок. Оскільки кожен наступний шар наноситься на поверхню вже сформованого та отвердженого, що містить синтезовані НК CdS, останні можуть слугувати центрами кристалізації, на поверхні яких внаслідок міграції іонів Cd^{2+} у ще не отвердженої плівці проходять іонообмінні реакції. Це призводить до збільшення розмірів цих нанокластерів, що й фіксують спектри поглинання.

Природа і співвідношення функціональних груп у полімерній матриці має значний вплив на розмір синтезованих напівпровідникових нанокристалів (табл. 13). Так, найбільший їх розмір спостерігається для РК з мінімальним вмістом ПМ. Враховуючи, що радикальні реакції пероксидних груп вносять значний вклад в формування сітчастої структури, можна припустити, що зниження концентрації ПМ зумовлює формування рідшої сітки і, таким чином, утворення більших пор, в яких формуються напівпровідникові НК більшого розміру. Розмір частинок зростає

також зі збільшенням довжини ланцюга ПЕГ, що узгоджується з результатами МКРД. На нашу думку, ланцюги ПЕГ виконують роль "спейсорів" між макромолекулами РК, визначаючи відстань між ними. Таким чином, зі зростанням довжини ланцюга ПЕГ збільшується розмір пор, які слугують нанореакторами для синтезу НК.

Таблиця 13

Залежність розміру НЧ CdS від складу одношарової полімерної плівки

№	Склад РК	Тип ПЕГ	[ПЕГ]:[ланки МА], моль	$C_{Cd(Ac)_2}$, %	λ_{max} , нм	Дч, нм
1	ПМ-БА-МА (19:35:46 % моль)	-	-	36	446,9±2,7	5,1±0,1
2		ПЕГ-200	1,0:8,0	36	460,4±1,8	5,7±0,1
3		ПЕГ-200	1,0:4,0	36	460,8±2,0	5,8±0,1
4		ПЕГ-200	1,0:1,6	36	462,1±2,2	5,8±0,1
5		ДЕГ	1,0:8,0	36	451,6±2,9	5,3±0,1
6		ПЕГ-400	1,0:8,0	36	464,3±2,4	5,9±0,1
7	ПМ-БМА-МА (27:33:40% моль)	ПЕГ-200	1,0:8,0	36	451,5±1,5	5,3±0,1
8	ПМ-БМА-МА-МАДМАЕ (27:33:19:21 % моль)	ПЕГ-200	1,0:8,0	30	442,2±2,6	4,9±0,1
9		ПЕГ-200	1,0:8,0	36	447,0±2,3	5,1±0,1
10		ПЕГ-200	1,0:8,0	48	446,8±4,4	5,1±0,2
11	АН-ПМ-БМА -МА (30:6:36:28 % моль)	ПЕГ-200	1,0:8,0	36	460,5±2,8	5,8±0,1

Дуже перспективними виглядають нанокompозитні матеріали з комбінованим наповненням, де поєднуються такі різні матеріали, як вуглецеві нанотрубки, які мають унікальну гаму специфічних властивостей (зокрема, можуть характеризуватись, в залежності від будови та діаметру, як металічною провідністю, так і бути напівпровідниками чи діелектриками), та наночастинки напівпровідників. Синтез НК напівпровідників проводили *in situ* в структурованих полімерних плівках РК, наповнених ВНТ, аналогічно до їх синтезу за відсутності ВНТ. В результаті на скляній підкладинці формувалась нанокompозитна плівка з комбінованим наповненням, що містила НК напівпровідника та ВНТ, причому, при досягненні певної концентрації ВНТ (0,25-2,0%), яка залежить від марки нанотрубок та способу отримання нанокompозиту, формується неперервна провідна сітка (рис. 30), що забезпечує стрибкоподібне зростання провідності плівки.

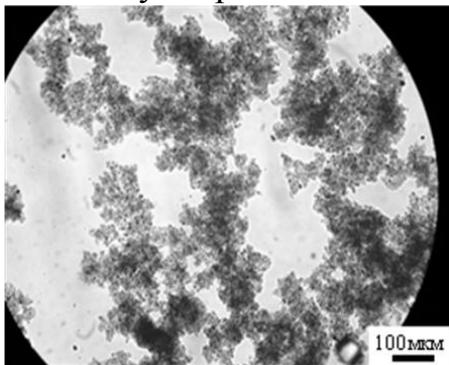


Рис. 30. Мікрофотографія плівки РК з НК CdS і 0,5% ВНТ Nanocyl

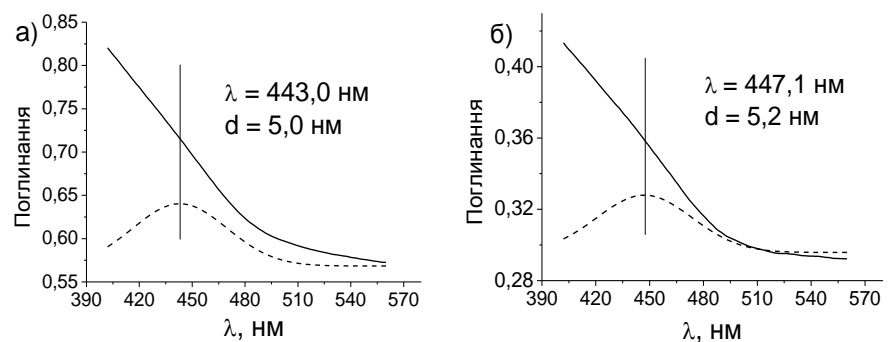


Рис. 31. Спектри поглинання нанокompозитних плівок на основі РК АН-ПМ-БМА-МА та ПЕГ-200 з комбінованим наповненням НК CdS і 0,5% ВНТ Nanocyl (а) і 1% ВНТ Fibermax (б)

Спектри поглинання нанокompatитних плівок дозволили визначити розмір НК CdS, що формуються в них (рис. 31, табл. 14). Розмір нанокристалів залежить як від складу РК, так і від концентрації і марки ВНТ. Так, зі збільшенням в РК вмісту функційних ланок, що приймають участь у структуруванні плівок (ланки ПМ та МА), розмір НК зменшується (табл. 14), що пояснюється формуванням більш щільної сітчастої структури в полімерній матриці, пори якої й слугують нанореакторами, в яких формуються НК CdS, обмежуючи їх ріст.

Таблиця 14

Залежність розміру НК CdS, сформованих в нанокompatитних плівках на основі РК АН-БА-ПМ-МА та ПЕГ-200 з вбудованими ВНТ, та питомого поверхневого опору плівок від складу композиту

Вміст функційних ланок, % моль					Марка ВНТ	C _{ВНТ} , %	D _{чCdS} , нм	R _{питс} , Ом
АН	БА	ПМ	МА	МА+ПМ				
35,0	31,8	5,9	27,3	33,2	Nanocyl	0,5	5,6	2,7·10 ⁵
32,8	29,5	4,0	33,7	37,7		"-	5,0	1,9·10 ⁵
35,0	31,8	5,9	27,3	33,2		1,0	5,0	7,2·10 ³
35,0	31,8	5,9	27,3	33,2	Baytubes	1,0		3,5·10 ¹¹
						2,0	5,6	5,8·10 ⁵
						2,0	без CdS	2,2·10 ⁵
"-	5,0							
32,8	29,5	4,0	33,7	37,7	Fibermax	1,0	5,2	5,4·10 ⁶
44,1	27,9	8,3	19,7	28,0		"-	5,1	1,0·10 ⁷
35,0	31,8	5,9	27,3	32,2		"-	5,0	8,2·10 ⁵
32,8	29,5	4,0	33,7	37,7				

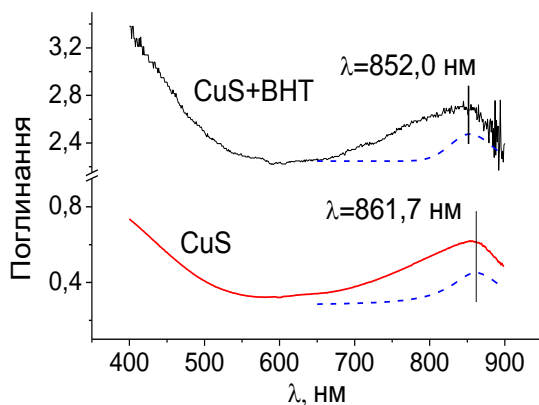


Рис. 32. Оптичні спектри нанокompatитів на основі РК АН-БА-ПМ-МА з вбудованими НК CuS та з комбінованим наповненням CuS та 1,0% ВНТ Baytubes

Зі збільшенням вмісту ВНТ розмір НК CdS також дещо зменшується, адже збільшення гетерогенності в системі призводить до збільшення кількості центрів зародкоутворення нанокристалів. Електропровідність плівок з комбінованим наповненням НК CdS та ВНТ мало відрізняється від електропровідності плівок лише з ВНТ, тобто синергетичного ефекту від їх комбінації не спостерігається. На нашу думку, це може пояснюватись тим, що НК CdS є напівпровідниками n-типу, тоді як ВНТ характеризуються провідністю p-типу. Тобто, носії зарядів різного типу, які з'являються при прикладенні різниці потенціалів, рекомбінують, що в цілому веде до зниження питомої провідності нанокompatитної плівки.

Для підтвердження цієї теорії одержано нанокompatитні плівки з комбінованим наповненням ВНТ та НК CuS, який характеризується p-провідністю. Формування НК CuS підтверджується УФ-спектрами отриманих плівок (рис. 32). Виявлено, що при такому наповненні питомий опір плівок різко падає (табл. 15), а поріг перколяції

знижується в 2-3 рази для всіх марок ВНТ - тобто проявляється синергетичний ефект. Це є очікуваним результатом, зумовленим однаковим типом провідності цих нанооб'єктів.

Таблиця 15

Залежність електричного опору нанокompозитних плівок з вбудованими ВНТ та НК CuS, від складу нанокompозиту

№	Полімер	ВНТ	C _{ВНТ} , %	C _{Cu(Ac)₂} , % на полімер	R _{плітS} , Ом	R _{плітV} , Ом·м
1	АН-БА-ПМ-МА (33:30:4:34 % мол.)	Baytubes	0,5	36	$3,2 \cdot 10^4$	
2		"-	1,0	"-	$9,2 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$
3		"-	2,0	"-	$2,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
4	АН-БА-ПМ-МА (35:32:6:27 % мол.)	"-	1,0	36	$5,6 \cdot 10^4$	
5		"-	2,0	"-	$6,5 \cdot 10^4$	
6	АН-БА-ПМ-МА/ (33:30:4:34 % мол.)	Nanocyl	0,2	"-	$2,1 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$
7		"-	0,5	"-	$1,3 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
8		Fibermax	0,2	"-	$2,5 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^4$
9		"-	1,0	"-	$5,2 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^4$

ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНІЧНИХ ТА ГІБРИДНИХ МІКРО- ТА НАНОСТРУКТУР

Мікрокапсули з ядром на основі легкокиплячих вуглеводнів, здатні до терморозширення, перспективні для використання як наповнювачі композиційних матеріалів, наприклад, для тривимірного друку на шпалерах, текстилі, папері, поліефірних плівках, а також інших спінених матеріалів, наприклад термо- і шумоізоляційних. Вивчена здатність одержаних мікрокапсул з рідким "ядром" (гексан) та полімерною оболонкою на основі реакційноздатних кополімерів до термічного розширення при різних температурах. Видно, що при нагріванні до температури, близької до температури кипіння інкапсульованого гексану, збільшується розмір МК через їх роздування, яке є результатом підвищення тиску всередині МК (рис. 33, 34). Нагрівання до вищих температур (363 - 383 К) призводить до зменшення розміру МК, очевидно, через втрати гексану в результаті його випаровування і дифузії парів через розм'якшену оболонку.

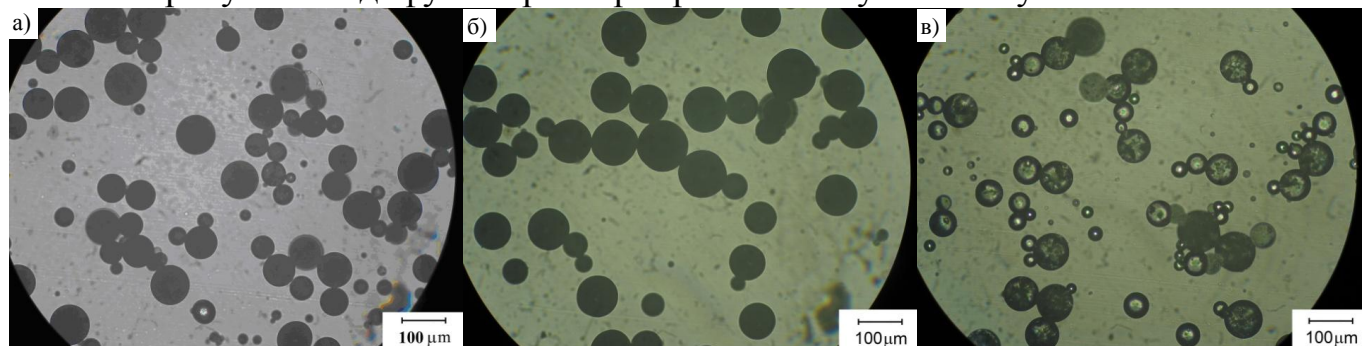


Рис. 33. Мікрофотографії МК на основі РК АН:БМА:Ст:МА після формування (а) та після їх термообробки при: 338 К (б), 363 К (в)

Одним з основних чинників, що впливає на здатність мікрокапсул розширюватись, є жорсткість використаних РК. Ступінь терморозширення МК зменшується зі

збільшенням жорсткості РК. Дійсно, дані табл. 16 демонструють, що МК, отримані з використанням РК АН:БМА:Ст:МА/50:28:14:8 ($T_c = 353$ K), характеризуються вищою здатністю до термічного розширення, ніж МК з оболонкою на основі РК АН:БМА:Ст:МА/26:40:21:13, ($T_c = 367$ K). Показник об'ємного розширення при цьому не перевищує 2, тобто є досить низьким. Однак, при використанні методу заліковування пор цей показник зростає до 4-5. Тобто такі мікросфери є здатні до терморозширення.

Таблиця 16

Ступінь об'ємного розширення МК з рідким ядром (гексан), прогрітих при $T = 338$ K

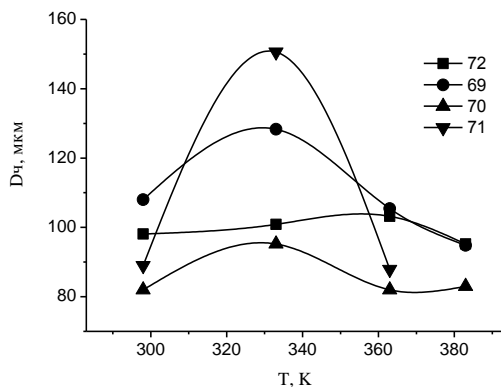


Рис. 34. Залежність середньо-масового розміру МК з рідким ядром (гексан) від температури обробки

№.	Склад РК АН:БМА:Ст:МА	$T_{\text{мікрокапс}},$ K	$C_{\text{ПВС}},$ %	Показник об'ємн. розшир
72	26:40:21:13	298	0,5	1,09
69	50:28:14:8	278	0,5	1,66
70		298	0,5	1,57
71*		298	0,5	4,84
82		298	1,0	2,07

* – МК були отримані в результаті прогріву зразка №70 в запаяній ампулі при 358 K протягом 15 хв

Одержані наноккомпозити на основі пероксидованого гідроксиду магнію були досліджені як вогнетривкі матеріали. Видно (рис. 35), що для всіх трьох типів полімерних матриць (гомополімер пропілену (ГПП), блоккополімер етилену і пропілену (БПП) і статистичний кополімер етилену і пропілену (СПП)) використання пероксидвмісного наповнювача приводить до зростання кисневого індексу, тобто до покращення вогнетривкості композитних матеріалів.

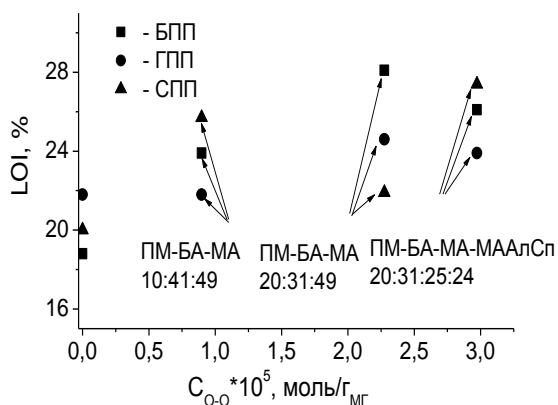


Рис. 35. Залежність кисневого індексу LOI композитів від вмісту пероксидних груп на поверхні МГ та природи полімерної матриці

нааявність адсорбованих продуктів реакції та надлишку РК в адсорбційній оболонці наночастинок. На користь цього припущення свідчить і збільшення інтенсивності люмінесценції в хлороформі зі зменшенням співвідношення CdSe:РК.

Отримані гідро- та органозолі напівпровідникових частинок є фотолюмінесцентними матеріалами і тому привабливими об'єктами для використання в оптоелектроніці, зокрема, світловипромінюючих діодах, фотодетекторах, напівпровідникових лазерах. Цікаво, що фотолюмінесценція (ФЛ) практично відсутня для зразка CdSe, який не було діалізованого, а також для осадженого, відмитого і редиспергованого в хлороформі люмінесценція спостерігається (рис. 36 а, б). Тобто, скоріш за все, гасіння люмінесценції в першому випадку відбувається через

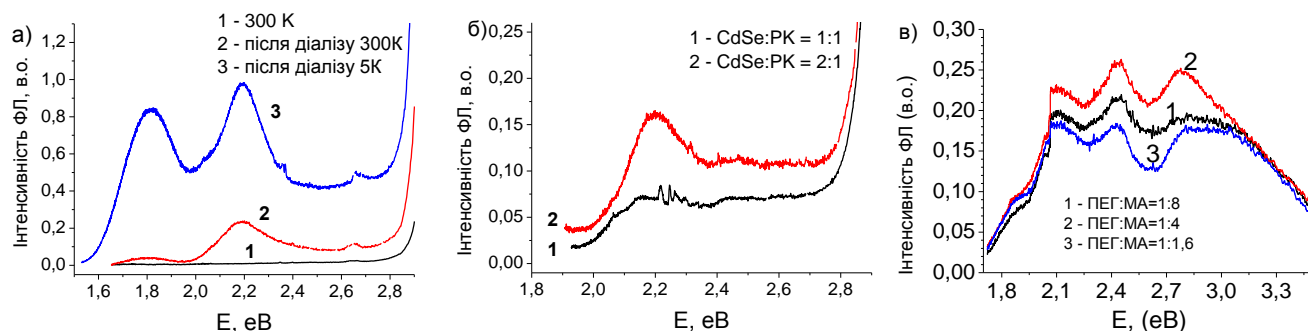


Рис. 36. Спектри люмінесценції гідрозолів (а) і органозолів в хлороформі НЧ CdSe, отриманих в присутності РК ПМ-БМА-МА-МАДМАЕ, та НК CdS (в), вбудованих в полімерну плівку на основі РК ПМ-БА-МА-МАДМАЕ / ПЕГ-200

Плівки з вбудованими НК CdS також проявляють здатність до фотолюмінесценції, інтенсивність якої залежить від складу плівки (рис. 36 в). Найвища інтенсивність ФЛ спостерігалась для зразка зі співвідношенням ПЕГ-200 до ланок МА, рівним 1:4. Спектр ФЛ цієї плівки має чіткий високоенергетичний пік на відміну від інших зразків. Очевидно, структура полімерної матриці, одержаної при такому співвідношенні компонентів, сприяє синтезу НК CdS з оптимальними стехіометрією, розміром та розподілом за розмірами, що й зумовлює збільшення інтенсивності їх фотолюмінесценції. Про це свідчить також і той факт, що для цього зразка всі три основні смуги в спектрі ФЛ: екситонна ($E_4 = 2,76$ eV) та "домішкові" ($E_2 = 2,10$ eV, $E_3 = 2,41$ eV), – є більш вузькими ніж в інших зразках, що вказує на вузький розподіл за розмірами НК CdS у цій плівці.

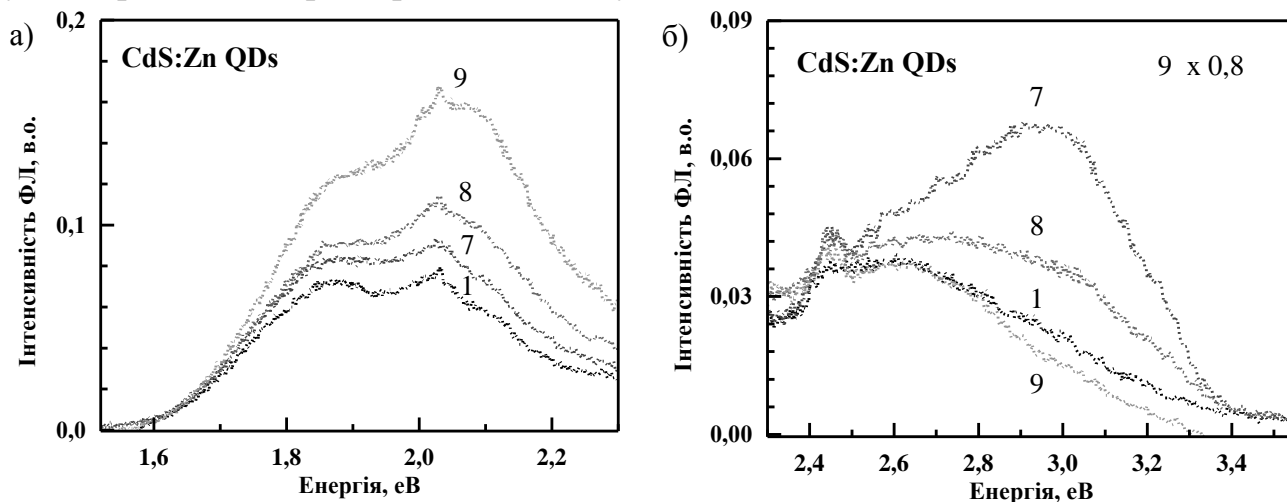


Рис. 37. Спектри домішкової (а) та екситонної (б) фотолюмінесценції нелегованих (1) та легованих цинком (2% (7), 5% (8), 10% (9)) КТ CdS. $T = 300$ К

Розроблений метод дозволяє також отримувати фотолюмінесцентні нанокомпозитні плівки з вбудованими легованими нанокристаллами. Так, при легуванні НК CdS катіонами Zn^{2+} вони вбудовуються в структуру НК CdS і розташовуються переважно в їх об'ємі, створюючи додаткові поверхневі дефекти, які є центрами випромінювальної рекомбінації, що приводить до зростання домішкової фотолюмінесценції (ФЛ) зі збільшенням вмісту Zn^{2+} (рис. 37а). В той же час в екситонній області (рис. 37 б) інтенсивність ФЛ зростає, але лише при малій концентрації цинку ($[Zn^{2+}] \approx 2\%$), тоді як при збільшенні $[Zn^{2+}]$ до 10% має місце

гасіння люмінесценції. Очевидно, зростання вмісту Zn^{2+} спричиняє формування безвипромінювальних центрів і, відповідно, зменшення інтенсивності екситонної ФЛ. Таким чином, змінюючи природу та співвідношення елементів, які входять в нанокристали, можна регулювати інтенсивність та довжину хвилі люмінесценції.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено теоретичні засади і практичні підходи формування організованих полімерних структур за участю реакційноздатних функціональних олігомерів і полімерів та синтезу на їх основі органічних та гібридних органо-неорганічних мікро- і нанокомпонентних матеріалів з контрольованими хімічними, фізичними, фізико-механічними властивостями
2. Встановлено закономірності синтезу та отримано ряди нових поверхнево-активних реакційноздатних кополімерів з різними функціональностями (зокрема, пероксидними та фотоініціюючими групами) та регульованими колоїдно-хімічними та фізико-хімічними властивостями, здатних самоорганізуватися з утворенням надмолекулярних структур в розчинах різної полярності та формувати впорядковані дво- та тривимірні структури на поверхнях різної природи.
3. Реакційна здатність синтезованих РК залежить від природи функціональних фрагментів, а їх колоїдно-хімічні властивості – від співвідношення гідрофільних і олеофільних фрагментів, молекулярної маси. Так, введення в структуру РК фрагментів третинного аміну суттєво знижує термічну стабільність О-О груп, внаслідок формування комплексів з переносом заряду, а також сприяє підвищенню їх адсорбції на поверхні мінеральних наповнювачів (на 50-80%), що зумовлено конформаційними змінами їх макромолекул в розчині. Встановлено, що порівняно з низькомолекулярними аналогами швидкість фотолізу МФІ є вищою на 40-50%. Показано суттєвий вплив здатності адсорбенту до іонообмінних реакцій на механізм взаємодії з адсорбатом, який визначає кінетичні особливості процесу та структуру утворених адсорбційних шарів МФІ.
4. Розроблено нові методи одержання полімерних мікрокапсул з рідким або твердим ядром (органічним або мінеральним) і функціоналізованою полімерною оболонкою: екстракційно-коацерваційне мікрокапсулювання органічних речовин, поєднання процесів формування полімерної оболонки на основі синтезованих кополімерів з одночасним золь-гель синтезом неорганічного ядра мікрокапсул. Показано, що ті ж самі РК можуть бути успішно застосовані для систем "олія-в-воді" або "вода-в-олії".
5. Наявність пероксидних груп в оболонці синтезованих мікрокапсул дозволяє проводити цілеспрямовану функціоналізацію їх поверхні через прищеплену полімеризацію різноманітних мономерів, ініційовану цими пероксидними групами. Присутність високорозвинutoї дисперсної фази та іммобілізація центрів ініціювання на межі розділу фаз обумовлює особливості прищепленої полімеризації, зокрема: порядок реакції за ініціатором наближається до 1, молекулярна маса неприщепленого полімеру зростає зі збільшенням концентрації ініціатора.
6. Неорганічні НЧ з реакційними полімерними оболонками, здатними ініціювати радикальні процеси, при формуванні композиційних полімер-мінеральних матеріалів методом реакційного/полімеризаційного наповнення можуть слугувати як ініціатором полімеризації, так і структуруючим агентом, забезпечуючи утворення

хімічних зв'язків наночастинка-полімер та частково зшитого інтерфазного шару навколо частинок, що покращує фізико-механічні характеристики композиту.

7. На основі пероксидних малеїнвмісних кополімерів та поліетиленгліколів розроблено методи отримання тонких полімерних плівок з сітчастою структурою, сформованою за рахунок реакцій пероксидних груп та взаємодії ангідридних груп кополімерів з біфункціональними спиртами, причому остання є основною реакцією, що забезпечує формування зшитих полімерних структур в таких системах.

8. Прищепленою полімеризацією мономерів, що відрізняються за полярністю, ініційованою пероксидними групами попередньо іммобілізованого РК, отримано та встановлено структуру тонких полімерних шарів на основі прищеплених до планарної поверхні макромолекулярних ланцюгів ("полімерних щіток") різної будови, зокрема, "мозаїчних", наносегрегованих.

8. Встановлено закономірності синтезу неорганічних нанокристалів солей металів (гідроксиapatиту, халькогенідів металів) "золь-гель" методом в міцелоподібних структурах РК в розчинах, у порах структурованих тонких полімерних плівок та в прищеплених полімерних щітках, які слугували, відповідно, "м'якими" та "твердими" темплатами. Розроблені методи дозволили отримати нанокомпозитні плівки з високим ступенем наповнення та стабільні гідро- та органозолі на основі НК високої чистоти. Оптичні властивості структур на основі НК напівпровідників визначаються квантово-розмірним ефектом. Розроблено метод та одержано тонкі нанокомпозитні плівки з комбінованим наповненням ВНТ та НК напівпровідників з різним типом провідності. Встановлено, що при наявності в системі наповнювачів з однаковим типом провідності (ВНТ і НК CuS) спостерігається їх синергетичний вплив на ріст питомої електричної провідності нанокомпозиту, тоді як у випадку наповнювачів з різним типом провідності (ВНТ і НК CdS) спостерігається зворотній ефект через рекомбінацію носіїв зарядів різного типу.

10. Проведені пошукові роботи з практичної реалізації результатів досліджень свідчать, що синтезовані органічні та гібридні мікро- та наноструктури є перспективними об'єктами для створення матеріалів зі спеціальними властивостями різного призначення: мікрокапсул з рідким та твердим мінеральним або органічним ядром для текстильної, косметичної промисловості, поліграфії, систем терморегуляції і накопичення теплової енергії, створення адсорбентів, носіїв каталізаторів; вогнетривких композитних матеріалів; фотолюмінесцентних та струмопровідних матеріалів для виготовлення світловипромінювальних приладів, активних елементів сонячних комірок, тонкопліткових транзисторів та ін.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

Статті у фахових виданнях:

1. Flame-retardant polymer composites on the basis of modified magnesium hydroxide / **O. Shevchuk**, U. Wagenknecht, S. Wiessner, N. Bukartyk, M. Chobit, V. Tokarev // Chem. & Chem. Technol.- 2015.- V. 9.- №2.- P.149-155. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обробка результатів, участь у написанні статті*).
2. Thin polymer films with embedded CdS nanocrystals / V. Tokarev, **O. Shevchuk**, H. Ilchuk, S. Tokarev, V. Kusnez, D. Korbutyak, S. Budzulyak, S. Kalytchuk, N. Bukartyk // Colloid. Polym. Sci.- 2015.- V. 293.- N4.- P. 1159-1169. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, розробка методик дослідження, обробка результатів, участь у написанні статті*).

3. Microencapsulation of liquid and solid substances by reactive polymers / **O. Shevchuk**, V. Serdiuk, N. Bukartyk, R. Moncibovich, V. Tokarev // J Microencapsulation.- 2014.- V. 31 (4).- P. 390-398. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).*
4. Serdyuk V.A. Synthesis of multicomponent copolymers for the microencapsulation of liquid hydrocarbons V. A. Serdyuk, **O. M. Shevchuk**, V. S. Tokarev // International Polymer Science and Technology.- 2010.- 37 (10).- P. 35-41. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті).*
5. Сердюк В.А. Синтез многокомпонентных сополимеров для микрокапсулирования жидких углеводородов / В.А.Сердюк, **О.М. Шевчук**, В.С.Токарев // Пластические массы (Росія).- 2009.- №7.- С. 25-31. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, розробка методик дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті).*
6. Development of novel linear, block and branched oligoelectrolytes and functionally targeting nanoparticles / A. Zaichenko, N. Mitina, **O. Shevchuk**, K. Rayevska, V. Lobaz, T. Skorokhoda, R. Stoika // Pure Appl. Chem. – 2008. - V. 80, №11. - P. 2309–2326. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
7. Formation of hollow polymeric microspheres with functionalized surface on the basis of latex particles with multilayered structure / **O. Shevchuk**, V. Tokarev, N. Bukartyk, S. Voronov // Macromolecular Symposia.- 2007.- V.254.- P.260-266. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, розробка методик дослідження, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
8. Application of peroxide macroinitiators in core-shell technology for coating improvement / V.S. Tokarev, S.A. Voronov, H.-J.P. Adler, V.V. Datzuk, A.Z. Pich, **O.M. Shevchuk**, M.V. Myahkostupov // Macromolecular Symposia.- 2002.- V.187.- P. 155-164. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
9. Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and composites on their basis A. Zaichenko, N. Mitina, **O. Shevchuk**, O. Hevus, T. Kurysko, S. Voronov // Macromolecular Symposia.- 2001.- V.164.- P. 25-46. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних).*
10. Polymer nanocomposite films with embedded carbon nanotubes / **O.M. Shevchuk**, N.M. Bukartyk, R. Yu. Petrus, V.S. Tokarev // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2014.- № 787.- С. 361-366. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
11. Мікрокапсулювання ефірної олії екстраційно-коацерваційним методом / В.О. Сердюк, С.Г. Борова, Т.П. Коваленко, **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2013. - № 761. - С. 377-381. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).*
12. Синтез і властивості макроініціаторів на основі 2-ізопропілокси-1,2-дифеніл-1-пропанон-3-олу та кополімеру малеїнового ангідриду / Г.О. Огар, Л.В. Долинська, **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев // Полімерний журнал.- 2013.- Т.35.- №3- С. 291-297. *(Особистий внесок здобувача: аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).*
13. Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для застосування в фотополімерних композиціях / Г.О. Огар, Н.М. Букартик, **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев // Доповіді НАН України.- 2013.- №8.- С. 128-134. *(Особистий внесок здобувача: аналіз і узагальнення експериментальних даних, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
14. Оптичні та структурно-дефектні характеристики нанокристалів CdS:Cu і CdS:Zn, синтезованих в полімерних матрицях / Д.В. Корбутяк, С.В. Токарев, С.І. Будзуляк, А.О. Курик, В.П. Кладько, Ю.О. Поліщук, **О.М. Шевчук**, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев // Фізика і хімія

- твердого тіла.- 2013.- т.14.- №1.- С. 222-227. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).*
15. Синтез гідро- та органозолів наночастинок CdSe в присутності поверхнево-активних олігопероксидів / **О.М. Шевчук**, Є.Ю. Нікітішин, Н.М. Букартик, С.М. Калитчук, Д.В. Корбутяк, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев // Вопросы химии и химической технологии.- 2013.- №2.- С. 33-36. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 16. Синтез та властивості макрофотоініціатора на основі бензоїну / Г.О. Огар, Л.В. Долинська, **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев // Доповіді НАН України.- 2013.- №1.- С. 138-142. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті).*
 17. Отримання наночастинок гідроксиапатиту з функційною полімерною оболонкою / **О.М. Шевчук**, М.Р. Чобіт, Н.М. Букартик, В.С. Токарев // Полімерний журнал. - 2012. -Т.34.- №5.- С. 451-456. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).*
 18. Перспективи отримання високостабільних суспензій наночастинок ВаТіО₃, модифікованих поверхнево-активними функціональними олігопероксидами / **О.М. Шевчук**, Н.Є. Мітіна, Н.М. Букартик, З.Я. Надашкевич О.С. Заїченко // Наноструктурное материаловедение.- 2012.- №3.- С. 61-69. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, розробка методик дослідження, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 19. Формування полімерного шару на поверхні дисперсного ВаТіО₃ in situ для одержання високостабільних суспензій / **О.М. Шевчук**, Н.Є. Мітіна, Н.М. Букартик, З.Я. Надашкевич О.С. Заїченко //Наноструктурное материаловедение.-2012.-№4.-С. 23-33. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті).*
 20. Формування прищеплених полімерних наночастинок на планарних поверхнях / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Є.Ю. Нікітішин, Р.О. Монцібович // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2012. - № 726. - С. 352-356. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 21. Чобіт М.Р. Пероксидація гідроксиапатиту / М.Р. Чобіт, **О. М. Шевчук**, В. С. Токарев. // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2011.-№ 700.- С.343-346. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 22. Формування наночастинок пероксидних макроінісурфів на планарних поверхнях / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, Є.Ю. Нікітішин, В.С. Токарев // Вопросы химии и химической технологии.- 2011.- №6.- С. 97-101. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 23. Функціональні полімерні мікрокапсули з мінеральним ядром / В.С. Токарев, **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, М.Р. Чобіт, З.Я. Надашкевич // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2010.- №667.- С. 374-377. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 24. **Шевчук О.М.** Мікрокапсулювання барвників функціональними олігопероксидами / **О.М. Шевчук** // Вопросы химии и хим. технологии.- 2010.- №5.- С. 35-38. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання експериментальної частини роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті).*
 25. Синтез наночастинок Cd_xS_y, вбудованих у тонкі полімерні покриття, прищеплені до твердої поверхні / В.С.Токарев, Г.А.Ільчук, **О.М.Шевчук**, В.О.Українець, В.В.Куснеж, С.В.Токарев, Н.М.Букартик, О.Г.Гонтар, О.М.Куцай, О.С.Литвин, Р.Й.Мусій // Доповіді НАН України.- 2009.- № 8.- С. 146-151. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів).*

26. Агрегативно стабільні емульсії, одержані за участю багатфункціональних олігопероксидів / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, М.Р. Чобіт, С.Є. Троценко // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2009. – 644. – С. 260-264. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті)*.
27. Синтез функціональних кополімерів для мікрокапсулювання рідин і твердих речовин / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, С.Є. Троценко, М.Р. Чобіт., В.С. Токарев // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2008.- 622.- С.141-146. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті)*.
28. Полімерні наночастинки типу “ядро-оболонка” та міжфазні реакції за їх участю / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, С.Є. Троценко, В.С. Токарев // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2008.- 609.- С.330-333. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обробка результатів, участь у написанні статті)*.
29. Антипірени полімерних композитів на основі пероксидованого гідроксиду магнію / **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2007.- №590.- С.346-349. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, розробка методик дослідження, обговорення результатів, написання статті)*.
30. Пероксидований гідроксид магнію – наповнювач для створення негорючих полімерних композитів / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, В.С. Токарев, У. Вагенкнехт // Вопр. химии и хим. Технологии.- 2007.- № 4.- С. 101-105. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних, написання статті)*.
31. Вплив модифікації гідроксиду магнію пероксидовмісними кополімерами на реологічні властивості наповнених композитів / **О.М. Шевчук**, В.С. Токарев, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2006.- № 553.- С.255-258. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті)*.
32. Синтез полімерних порожнистих мікросфер з функціоналізованою поверхнею / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, Л.В. Долинська, В.С. Токарев // Вісник НУ „Львівська політехніка”, «Хімія, технологія речовин та їх застосування».- 2005.- № 536.- С.272-276. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, обробка результатів, написання статті)*.
33. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів / **О.М. Шевчук**, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, В.С. Токарев, С.А. Воронов // Вопросы химии и химической технологии.- 2004.- №1.- С. 154-158. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті)*.
34. Вплив пероксидних модифікаторів на властивості термопластичних композитів / П.Баштанник, В.Токарев, А. Кабак, **О. Шевчук**, С. Воронов // Вопросы химии и хим. Технологии.- 2001.- №.6.- С. 91-94. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті)*.

У інших виданнях:

1. Люмінесцентні властивості нанокристалів CdS, синтезованих в полімерних матрицях / Д.В. Корбутяк, С.М. Калитчук, С.І. Будзуляк, А.О. Курик, С.В. Токарев, **О.М. Шевчук**, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев. // Журнал фізичних досліджень.- 2014.- т. 18 (1).- С. 1801-1 – 1801-5 *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)*.
2. Синтез і спектри фотолюмінесценції композитних плівок з нанокристалами сульфід кадмію / Д.В. Корбутяк, С.В. Токарев, **О.М. Шевчук**, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев, С.І. Будзуляк, А.О. Курик. // Журнал нано- та електронної фізики.- 2013.- т. 5(4).- С. 04066-1 - 04066-5

(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, аналіз і обговорення експериментальних даних, участь у написанні статті).

3. Вплив полімерної матриці на властивості напівпровідникових кластерів CdS / С.В. Токарев, Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **О.М. Шевчук**, Л.В. Долинська, В.С. Токарев. // Доповіді НАН України (Фізика). – 2011.- №12.- С. 58-65. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, обробка експериментальних даних, участь у написанні статті).*

Розділи в монографіях:

1. Функционально-ориентированные наноразмерные системы на основе оксидов и поверхностно-активных полимеров для медицины: аспекты дизайна / О.А. Горбань, **О.М. Шевчук**, И.А. Даниленко, Н.М. Букартик, О.С. Мягкота, О.И. Годована, А.С. Заиченко, Т.Е. Константинова. // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол.: А.Г. Наумовец (глав. ред.). – К. : Академперіодика, 2014. – С. 731-736. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, участь у написанні розділу).*

Патенти України на винахід:

1. Патент 107043 України, МПК C08F 26/00 "Спосіб одержання нанокластерів плівок з нанокластерами сульфідів кадмію" / Токарев В.С., **Шевчук О.М.**, Ільчук Г.А., Петрусь Р.Ю., Токарев С.В., Букартик Н.М. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 25.06.2013; Опубл. 25.11.2014.- Бюл.№21.- 7с. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).*
2. Патент 100307 України, МПК C08F 26/00 "Спосіб одержання полімерних нанокластерів з нанокластерами сульфідів металів" / Токарев В.С., **Шевчук О.М.**, Ільчук Г. А., Кусьнеж В.В, Токарев С.В., Букартик Н.М. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 26.04.2011; Опубл. 10.12.2012.- Бюл. № 23.- 8с. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).*
3. Патент 88858 України МПК B01J 13/02 "Спосіб мікрокапсулювання вуглеводнів" / Сердюк В.О., **Шевчук О.М.**, Токарев В.С. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 13.07.2009; Опубл. 25.11.2009.- Бюл.№22.- 5с. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).*
4. Патент 83325 України, МПК B01J 13/02 "Спосіб одержання полімерних порожнистих мікросфер" / **Шевчук О.М.**, Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С. (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл. 18.07.2007; Опубл. 25.06.2008.- Бюл. №12.- 6с. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).*

АНОТАЦІЯ

Шевчук О.М. Органічні та гібридні нано- і мікроструктури на основі багатофункціональних олігомерів і полімерів.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, Львів, 2015.

В дисертації встановлено теоретичні засади і практичні підходи одержання організованих полімерних структур за участю функціональних олігомерів і полімерів та, на їх основі, органічних та гібридних органо-неорганічних мікро- і нанокластерів з контрольованими властивостями. Встановлено закономірності синтезу нових реакційноздатних олігомерів та полімерів з різними функціональними групами (зокрема, здатними до термо- та фотоініціювання радикальних процесів), що можуть самоорганізуватися з утворенням надмолекулярних структур в розчинах, впорядкованих дво- та тривимірних структур на поверхнях різної природи. Розроблено теоретичні та практичні основи

формування мікрокапсул з функціональною полімерною оболонкою та органічним або мінеральним ядром з регульованим розміром. Встановлено закономірності формування композиційних матеріалів на основі модифікованих мінеральних наночастинок методом реакційного наповнення. Розроблено методи отримання тонких полімерних плівок з сітчастою структурою та, на їх основі, прищеплених полімерних плівок різної природи і будови. Встановлено закономірності синтезу неорганічних нанокристалів солей металів, зокрема, напівпровідників, “золь-гель” методом в міцеллоподібних структурах кополімерів в розчинах та порах структурованих тонких полімерних плівок і отримано нанокompatитні матеріали – гідро- та органозолі, нанокompatитні плівки із заданими фізичними та фізико-хімічними властивостями. Показана можливість використання отриманих нано- і мікроструктур для створення матеріалів зі спеціальними властивостями, зокрема, вогнетривких, фотолюмінесцентних, фотопровідних.

Ключові слова: функціональні кополімери, фотоініціатори, радикальна полімеризація, мікрокапсулювання, прищеплена полімеризація, реакційне наповнення, напівпровідникові нанокристали, гідро та органозолі, тонкі полімерні плівки, полімерні нано- та мікрокомпозити.

АННОТАЦІЯ

Шевчук О.М. Органические и гибридные нано- и микроструктуры на основе многофункциональных олигомеров и полимеров. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2015.

В диссертации установлены теоретические принципы и практические подходы получения организованных полимерных структур с участием функциональных олигомеров и полимеров и, на их основе, органических и гибридных органо-неорганических микро- и нанокompatитных материалов с контролируемыми свойствами. Установлены закономірности синтеза новых реакционноспособных олигомеров и полимеров с различными функциональными группами (в частности, способными к термо- и фотоиницированию радикальных процессов), которые могут самоорганизовываться с образованием надмолекулярных структур в растворах, упорядоченных двух- и трехмерных структур на поверхностях разной природы. Разработаны теоретические и практические основы формирования микрокапсул с полимерной функциональной оболочкой и органическим или минеральным ядром с регулируемым размером. Установлены закономірности формирования композиционных материалов на основе модифицированных минеральных наночастиц методом реакционного наполнения. Разработаны методы получения тонких полимерных пленок с сетчатой структурой и, на их основе, привитых полимерных пленок разной природы и строения. Установлены закономірности синтеза неорганических нанокристаллов солей металлов, в том числе, полупроводников, “золь-гель” методом в мицеллоподобных структурах сополимеров в растворах и порах структурированных тонких полимерных пленок и получены нанокompatитные материалы – гидро- и органозолі, нанокompatитные пленки с заданными физическими и физикохимическими свойствами. Показана возможность использования полученных нано- и микроструктур для создания

материалов со специальными свойствами, в частности, огнестойких, фотолюминесцентных, фотопроводящих.

Ключевые слова: функциональные сополимеры, фотоинициаторы, радикальная полимеризация, микрокапсулирование, привитая полимеризация, реакционное наполнение, полупроводниковые нанокристаллы, гидро- и органозоли, тонкие полимерные пленки, полимерные нано- и микрокомпозиты.

SUMMARY

Shevchuk O.M. Organic and hybrid nano- and microstructures based on polyfunctional oligomers and polymers. - Manuscript.

Thesis for a doctor's degree in Chemical Sciences, specialty 02.00.06 – Chemistry of macromolecular compounds. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the establishment of theoretical principles and practical approaches to obtaining organized polymeric structures based on functional oligomers and polymers and organic and hybrid organic-inorganic micro- and nanocomposite materials on their basis with controlled chemical, physical and physico-mechanical properties.

The regularities were established of the synthesis of new reactive oligomers and polymers with different functional groups (including those capable to thermo- and photoinitiation of radical processes) and controlled colloidal-chemical and physico-chemical properties, that are able to self-organizing with the formation of supramolecular structures in solutions of different polarity, two- and three-dimensional ordered structures on the surfaces of diverse nature.

Reactivity of synthesized functional copolymers depends on the nature of functional fragments, while their colloidal-chemical properties – on the ratio of hydrophilic and oleophilic fragments and copolymer molecular weight. It is shown that the introduction of tertiary amine fragments into the structure of reactive copolymers causes the essential decrease of O-O group thermal stability because of formation of complexes with charge transfer and facilitated the increase of their adsorption onto mineral filler surface (up to 50-80%) that is caused by conformational changes of their macromolecules in solution. It is found that photolysis rate of synthesized macrophotoinitiator is higher by 40-50% as compared with their low-molecular analogues. Electrostatic stabilization has decisive impact on the stability of suspensions and emulsions obtained with the participation of functional copolymers in the aqueous medium due to the presence in the adsorbed polymer layer of carboxyl groups capable to ionization, while steric stabilization is the main factor in organic medium.

Theoretical and practical bases were elaborated of formation of polymeric microcapsules with liquid or solid core (organic or mineral) and functionalized polymer shell via extraction-coacervation microencapsulation of organic substances, and as a result of the combination of formation of polymer shell based on synthesized copolymers with simultaneous sol-gel synthesis of microcapsule core. Moreover, the same copolymers can be successfully applied in "oil-in-water" or "water-in-oil" systems.

The presence of peroxide groups in the shell of synthesized microcapsules allows targeted functionalization of their surface by graft polymerization of different monomers initiated by these peroxide groups. Graft polymerization process has certain features due to the presence of highly dispersed phase in the reaction system and immobilization of

initiation centers at the interface, namely: reaction order with respect to initiator is close to 1, molecular weight of ungrafted polymer increases with the increase of initiator concentration.

The regularities of formation of composite materials based on mineral nanoparticles modified with functional copolymers via reaction/polymerization filling were established.

The methods were developed of obtaining thin polymer films based on reactive peroxide copolymers and polyethyleneglycols with network structure, which was formed due to the reactions of peroxide groups and the interactions of copolymer anhydride groups with bifunctional alcohols, while the latter is the main reaction to form cross-linked polymeric structures in such systems.

As a result of graft polymerization of monomers that differ in polarity initiated by surface immobilized peroxide groups of functional copolymers, we obtained and determined the structure of thin films based on the macromolecular chain ("polymer brushes") of different structure (including "mosaic" and nanosegregated ones) grafted to the planar surface.

The regularities of the synthesis of inorganic nanocrystals of metal salts (hydroxyapatite, metal chalcogenides) via "sol-gel" method in the RC micelle-like structures in solutions and in pores of structured thin polymer films, which served as "soft" and "hard" templates respectively were established. The elaborated methods allow to obtain nanocomposite films with high filling degree as well as stable hydro- and organosols based on nanocrystals of high purity. Absorption band edge in UV-vis spectra of nanocomposites and sols based on metal chalcogenides is characterized by hypsochromic shift as compared with absorption edge of macrocrystals that is caused by quantum size effect. Optical properties of nanocomposite films filled by $A^{II}B^{VI}$ nanocrystals depend on film thickness (number of layers), the nature of the polymer, component ratio of the polymer matrix, precursor concentration in the polymer matrix at the nanocrystal synthesis.

The method was elaborated and thin nanocomposite films with combined filling by carbon nanotubes and semiconductor nanocrystals possessing diverse types of conductivity were obtained. It was found that in the case of presence in the system of fillers with the same conductivity type (carbon nanotubes and CuS nanocrystals) their synergetic influence onto the increase of specific conductivity of nanocomposite films is observed.

Synthesized organic and hybrid micro- and nanostructures are the promising objects for creating materials with special properties of various purpose: microcapsules with liquid and solid core for textile, cosmetic, printing industry; systems of thermoregulation and heat energy accumulation; obtaining absorbents and catalyst carriers; flame-retardant composite materials; photoluminescent and conductive materials for creation of light-emitting devices, active elements of solar cells, thin-film transistors etc.

Keywords: functional copolymers, photoinitiators, radical polymerization, microencapsulation, graft polymerization, reaction filling, semiconductor nanocrystals, hydro- and organosols, thin polymer films, polymeric nano- and microcomposites.