

О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, Є. Ю. Нікітішин, В. О. Сердюк, З. Я. Надашкевич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СТРУКТУРОВАНІ ПОЛІМЕРНІ ГІДРОГЕЛІ З ВБУДОВАНИМИ НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ НАНОКРИСТАЛАМИ

© Шевчук О. М., Букартик Н. М., Нікітішин Є. Ю., Сердюк В. О., Надашкевич З. Я., 2017

Радикальною кополімеризацією гідрофільних мономерів у водному середовищі у присутності солей металу синтезовано структуровані гідрогелі, які містять катіони металу, і на їх основі одержано нанокомпозитні гідрогелі *in situ* золь-гельсинтезом напівпровідникових нанокристалів безпосередньо у гідрогелевих полімерних матрицях. Досліджено вплив йонів металу на кінетику кополімеризації та ступінь зшивки гідрогелю. Показано, що розмір нанокристалів напівпровідника значною мірою визначається густиною сітки гідрогелю.

Ключові слова: структуровані гідрогелі, функційні кополімери, радикальна кополімеризація, нанокомпозити, напівпровідникові нанокристали.

O. M. Shevchuk, N. M. Bukartyk, E. Y. Nikitishyn, V. O. Serdiuk, Z. Ya. Nadashkevych

CROSS-LINKED POLYMER HYDROGELS WITH EMBEDDED SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS

© Shevchuk O. M., Bukartyk N. M., Nikitishyn E. Y., Serdiuk V. O., Nadashkevych Z. Ya., 2017

Cross-linked hydrogels containing metal cations were synthesized via radical copolymerization of hydrophilic monomers and nanocomposite hydrogels were obtained on their basis using *in situ* sol-gel synthesis of semiconductor nanocrystals directly in hydrogel polymeric matrices. The influence of metal ions onto the copolymerization kinetics as well as the ratio of hydrogel cross-linking degree was studied. It was shown that nanocrystal size is determined to a large extent by the density of hydrogel network.

Key words: cross-linked hydrogels, functional copolymers, radical copolymerization, nanocomposites, semiconductor nanocrystals

Постановка проблеми. Останніми роками нанокомпозити на основі мінеральних, зокрема напівпровідникових наночастинок (НЧ) та полімерних матриць різної природи, приваблюють багатьох дослідників, оскільки вони можуть бути заміниками органічних речовин в оптоелектронних приладах, біологічних індикаторах тощо [1, 2]. Властивості таких 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 [3, 4]. Попри існування низки способів формування нанокомпозитних матеріалів, розвиток науки і техніки вимагає створення простих і доступних та удосконалення існуючих способів одержання полімер-мінеральних композитів з покращеними характеристиками. Серед них на особливу увагу заслуговують золь-гельметоди синтезу мінеральних наночастинок в умовах обмеженого росту кристалів у полімерних матрицях, що дають змогу контролювати форму, розмір, розподіл за

розміром частинок, а також методи т. зв. полімеризаційного наповнення, коли полімерна матриця формується за рахунок прищепленої полімеризації, ініційованої з поверхні мінеральних наночастинок, що забезпечує контроль за функціональністю поверхні НЧ, характером міжфазної взаємодії на межі розділу полімер-включення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки велику увагу – науковців привертає розробка методів синтезу мінеральних наночастинок в умовах обмеженого росту кристалів, зокрема, у міцелах і везикулах [5], зворотних мікроемulsіях [6], полімерних матрицях [7], порах полімерних гелів [8, 9]. Такі структури є певними нанореакторами, де відбувається синтез нанокристалів, що забезпечує можливість регулювати розмір та розподіл за розміром синтезованих частинок. Проблеми у застосуванні наночастинок можуть бути подолані за допомогою включення їх в гідрогелі, що приводить до зниження ризиків для здоров'я людини і довкілля. У той самий час поєднання цих двох абсолютно різних типів матеріалів дає змогу генерувати не тільки структурну різноманітність, але й отримувати матеріали з новими властивостями. Таке покращення властивостей було у центрі уваги досліджень композиційних матеріалів гідрогель/наночастинок, які привели до поліпшення механічної міцності і здатності до цільової відповіді на зовнішні чинники. Так, нещодавно повідомлено про композит гідрогель/НЧ кремнезему на основі НЧ SiO₂ і модифікованого ПЕГ, який продемонстрував добре поліпшення адгезійних властивостей до тканини, механічної жорсткості та біосумісності порівняно з гідрогелем без НЧ [10, 11]. Отже, переваги комбінації двох різних матеріалів, а саме НЧ і гідрогелів, веде до створення нових матеріалів з унікальними властивостями, відсутніми в окремих компонентах.

Мета роботи – дослідити процеси одержання та властивостей нанокомпозитних полімерних матеріалів на основі структурованих гідрогелів з вбудованими напівпровідниковими наночастинами.

Експериментальна частина. Синтез структурованих гідрогелів на основі акриламід (АкАм) та акрилової кислоти (АК) або диметиламіноетилметакрилату (ДМАЕМ) як полімерних матриць проводили радикальною кополімеризацією у воді у запаяних мірних ампулах за температури 333 К в присутності солі металу Cd(CH₃COO)₂. Концентрація мономерів – 1,5 моль/л, концентрація Cd(Ac)₂ – 10–25 % на мономери. Як ініціатори використовували ініціатори радикальної полімеризації – персульфат амонію (ПсАм) у випадку мономерної пари АкАм/АК, який розчиняли у водній фазі, або азоізобутиронітрил (ДАК) у випадку АкАм/ДМАЕМ, який розчиняли в органічній фазі. C_{ин} = 5·10⁻³ моль/л., сухий залишок гідрогелю – 11–12 %. Для одержання структурованих гідрогелів використовували структуруючий агент N,N'-метилен-біс-акриламід (МБА) (0,5–2 % на мономери). Отримані структуровані гідрогелі поміщали в ексикатор над 10 %-м водним розчином Na₂S на 6 год за температури 333 К. Внаслідок взаємодії іонів Cd²⁺, інкорпорованих в гідрогель, з газоподібним H₂S, який утворюється у результаті гідролізу Na₂S, у гідрогелі формувались нанокристали (НК) CdS.

Конверсію мономерів визначали дилатометричним методом. Максимальну конверсію контролювали за залишковими подвійними зв'язками бромід-броматним методом [12]. Для визначення гель-фракції зшитих гідрогелів їх висаджували у метанол і сушили до постійної ваги. Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета з водою протягом 12 год. Гель-фракцію визначали за формулою

$$\Gamma = (m_{\text{копек}}/m_{\text{коп}}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де m_{копек} – маса кополімеру після екстракції; m_{коп} – маса наважки кополімеру.

Пружні властивості (здатність до стискування) структурованих гідрогелів визначали так: зразки отриманих гідрогелів у вигляді циліндрів діаметром ~9 мм і заввишки 10–12 мм поміщали під прес. Вимірювали висоту зразка під час різних навантажень. Відносну деформацію визначали за формулою

$$\varepsilon = ((h_{\text{поч}} - h_{\text{стис}})/h_{\text{поч}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де h_{поч} – висота зразка гідрогелю без навантаження; h_{стис} – висота навантаженого зразка.

Оптичні спектри нанокompatитних гідрогелів знімали на спектрофотометрі Specord-M40. Розмір нанокристалів CdS (D, нм), синтезованих у структурованому гідрогелі, визначали за максимумом поглинання на оптичних спектрах зразків гідрогелів (зразки готували у вигляді циліндрів діаметром ~9 мм і заввишки ~2 мм) за формулою [13]:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,29, \quad (3)$$

де λ – довжина хвилі адсорбційного максимуму на спектрі поглинання.

Результати обговорення. Згідно з запропонованим методом сіль металу вводиться одразу у водний розчин суміші мономерів. Тобто в результаті кополімеризації отримують зшитий гідрогель, що містить йони металу, зв'язані з полімерною матрицею за рахунок сольових та/або координаційних зв'язків. Сухий залишок отриманих зшитих гідрогелів становив 10–12 %, тобто ступінь набрякання гідрогелю – 750–900 %. На завершальній стадії у порах структурованого гідрогелю формувались нанокристали (НК) CdS в результаті обробки гідрогелю сірководнем (H₂S) з газової фази.

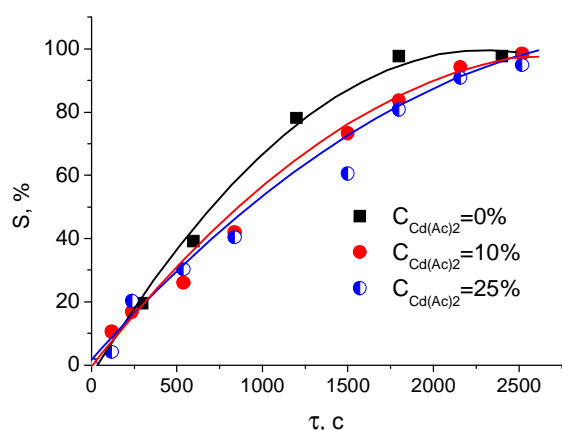


Рис. 1. Кінетика кополімеризації акриламід у та акрилової кислоти з різним вмістом прекурсору Cd(Ac)₂. [АкАм]:[АК]=90:10 мол. С_{МБА}=1 % на мономери

Результати дослідження кінетики кополімеризації свідчать про те, що кінетичні криві мають класичний для радикальної полімеризації в розчині вигляд (рис. 1, табл. 1). Тоді, під час введення в реакційну суміш 10 % ацетату кадмію від маси мономерів швидкість кополімеризації акриламід у та акрилової кислоти зменшується на 30–50 %. Причому подальше збільшення концентрації солі металу до 25 % мало впливає на кінетику процесу.

Під час додавання ацетату кадмію до розчину АкАм/ДМАЕМ випадає осад. Очевидно, відбувається зв'язування йонів Cd²⁺ за рахунок неподіленої пари електронів на третинному атомі азоту ДМАЕМ, що й призводить до випадання осаду. Тому за синтезу гідрогелю на основі АкАм/ДМАЕМ розчин мономерів перед додаванням розчину Cd(Ac)₂ попередньо підкислювали 2 % HCl до рН=2,8-3, при цьому осад не утворюється. Однак швидкість кополімеризації АкАм з ДМАЕМ є нижчою, більш ніж на порядок, порівняно із системою АкАм/АК, як і у випадку без солі металу.

Таблиця 1

Склад мономерної суміші та деякі характеристики кополімеризації АкАм з функціональними мономерами у присутності прекурсору Cd(Ac)₂ та синтезованих кополімерів (Т=333 К, рН=5,8)

№ з/п	Склад мономерної суміші, % мол.				С _{Cd(Ac)2} , % на мономери	Конверсія, %		V _{pol} , %/с	Гель-фракція, %
	АкАм	АК	ДМАЕМ	МБА		С.з.	Дил.		
1	90	10		0,5	10	98,3	98,3	0,071	58,7
2	90	10		0,5	25	97,3	97,1	0,063	56,2
3	90	10		1,0	10	98,1	97,6	0,068	61,4
4	90	10		1,0	25	97,7	97,6	0,064	59,8
5	90	10		2,0	10	98,3	97,0	0,065	65,7
6	90	10		2,0	25	98,0	96,9	0,061	59,0
7*	90		10	1,0	10	97,9	96,1	0,012	59,5
8*	90		10	1,0	25	95,6	96,4	0,010	58,8

* рН розчину мономерів 2,9.

Величина гель-фракції кополімерів, отриманих у присутності кадмій ацетату, є дещо нижчою, ніж за його відсутності, і становить 58–66 %, залежно від концентрації МБА (табл. 1, [14]). Враховуючи те, що введення солі металу знижує швидкість кополімеризації, очевидно, що $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ інгібує радикальні реакції полімеризації та перехресної зшивки.

Криві залежностей величини відносного стискування гідрогелів, синтезованих у присутності солі $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, від навантаження мають класичний вигляд, як і за відсутності солі (рис. 2, [14]), однак абсолютні значення відносного стискування є істотно вищими і зростають зі збільшенням вмісту солі, що може свідчити про користь припущення інгібуючого впливу $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ на процес зшивання полімеру гідрогелю (табл. 2).

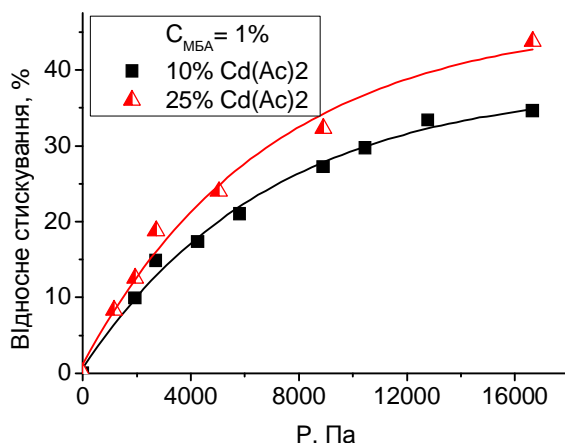


Рис. 2. Залежність відносного стискування гідрогелів на основі кополімеру $p(\text{AcAm-AK})$ (90:10) від концентрації $\text{Cd}(\text{Ac})_2$

Співвідношення ланок у кополімері полі(АкАм/АК) слабо впливає на пружні властивості гідрогелю (зр. № 2, 8, табл. 2). У той самий час гідрогель на основі кополімеру полі (АкАм/ДМАЕМ) характеризується істотно вищою жорсткістю, ніж гідрогель на основі кополімеру з ланками АК, отриманий за однакових концентрацій солі кадмію та зшиваючого агента (зр. № 2, 9, табл. 2).

Таблиця 2

Залежність відносного стискування гідрогелів на основі гідрофільних кополімерів від концентрації $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ та МБА

№ з/п	Склад кополімеру	$C_{\text{МБА}}$, %	$C_{\text{Cd}(\text{Ac})_2}$, %	Відносне стискування за $P=16,5$ кПа, %
1	АкАм/АК (90:10)	0,5	10	48
2	" - "	1	10	35
3	" - "	2	10	28
4	" - "	0,5	25	53
5	" - "	1	25	43
6	" - "	2	25	38
7*	АкАм/АК (90:10)	0,5	10	62
8	АкАм/АК (80:20)	1	10	36
9	АкАм/ДМАЕМ (90:10)	1	10	26

* Гідрогель містить наночастинки CdS , *in situ*, сформовані в результаті обробки гідрогелю (зразок № 1) газоподібним сірководнем.

У результаті обробки гідрогелів, що містять у своїй структурі йони Cd^{2+} газоподібним сірководнем, в об'ємі гідрогелю формуються нанокристали CdS , на що вказує зміна кольору зразків

з безбарвного на жовтий (рис. 3), причому інтенсивність забарвлення збільшується з ростом концентрації кадмій ацетату у вихідній реакційній суміші.



Рис. 3. Зразки структурованих гідрогелів $n(\text{АкАм-Ак } 90:10)$, наповнених наночастинками CdS ($C_{\text{Cd}(\text{Ac})_2} = 25\%$ (ліворуч); 10% (праворуч))

Оптичні спектри зразків наповнених гідрогелів підтверджують формування у них нанокристалів CdS – на спектрах спостерігаються смуги поглинання в області 425–460 нм, що відповідає розміру НК 4,3–5,7 нм (рис. 4, табл. 3). Причому зі збільшенням концентрації структуруючого агента (тобто зі зростанням ступеня зшивки гідрогелю) відбувається гіпсохромний зсув піка поглинання. Зсув цього піка в область вищих енергій зумовлений квантово-розмірним ефектом НК CdS і свідчить про зменшення розміру нанокристалів, вбудованих у гідрогель. Тобто одержані дані вказують на те, що НК напівпровідника формуються у комірках структурованого гідрогелю, а їх розмір значною мірою визначається густиною його сітки.

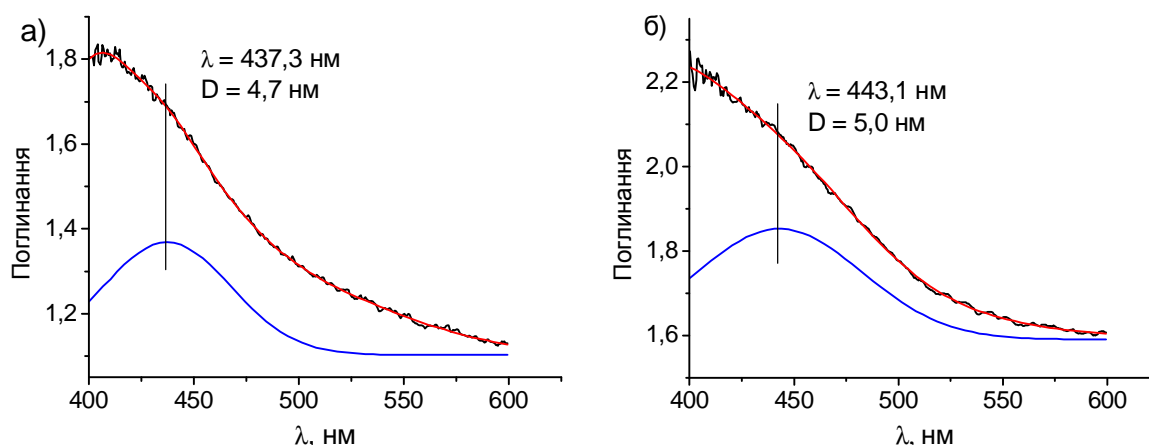


Рис. 4. Спектри поглинання зразків гідрогелів $n(\text{АкАм-Ак})$ (а) і $n(\text{АкАм-ДМАЕМ})$ (б) з вбудованими НК CdS ; $C_{\text{Cd}(\text{Ac})_2} = 10\%$

Таблиця 3

Залежність розміру НК CdS , синтезованих в гідрогелі від складу полімерної матриці та концентрації ацетату кадмію

Склад РК			МБА	$C_{\text{Cd}(\text{Ac})_2}, \%$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$D_{\text{ч}}, \text{нм}$
АкАм	Ак	ДМАЕ				
90	10		0,5	10	437,3	4,7
90	10		0,5	25	445	5,1
90	10		1,0	25	440	4,9
90	10		2,0	10	425,4	4,3
80	20		1,0	10	441,1	4,9
90		10	1,0	10	443,1	5,0
90		10	1,0	25	459,1	5,7

Залежність величини відносного стискування гідрогелю з вбудованими НК CdS від прикладеного навантаження має звичайний вигляд (рис. 5), однак його значення є істотно більшим, ніж для вихідного гідрогелю, який містив катіони кадмію (зразки №№ 1, 7, табл. 2). На нашу думку, це може пояснюватись тим, що під час формування НК CdS руйнуються сольові та донорно-акцепторні зв'язки між йонами Cd^{2+} та полярними карбоксильними групами АК, які також брали участь у формуванні тривимірної сітки. Після руйнування цих зв'язків жорсткість сітчастої структури значно зменшується, що й призводить до збільшення здатності гідрогелю до стискування.

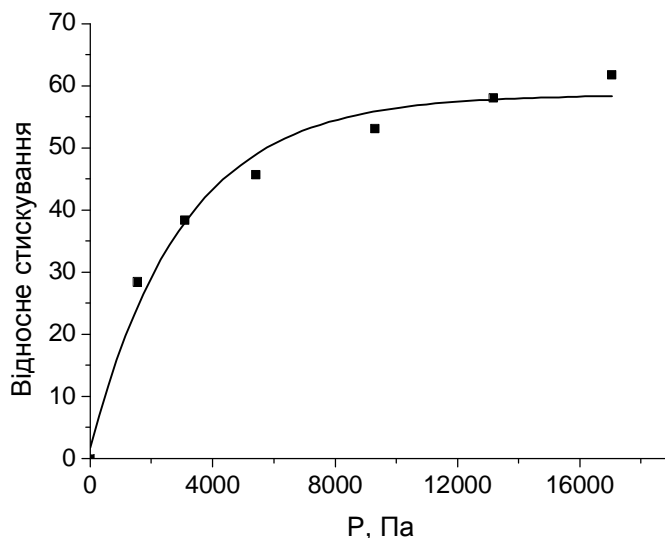


Рис. 5. Залежність відносного стискування від навантаження гідрогелю на основі кополімеру $n(\text{АкАм}/\text{АК } 90:10)$ з вбудованими НК CdS ($C_{Cd(\text{Ac})_2}=10\%$, $C_{\text{МБА}}=0,5\%$)

Тим не менше, цей зразок з НК CdS зберігає високу еластичність і після зняття навантаження його розмір і форма відновлюються (рис. 6).

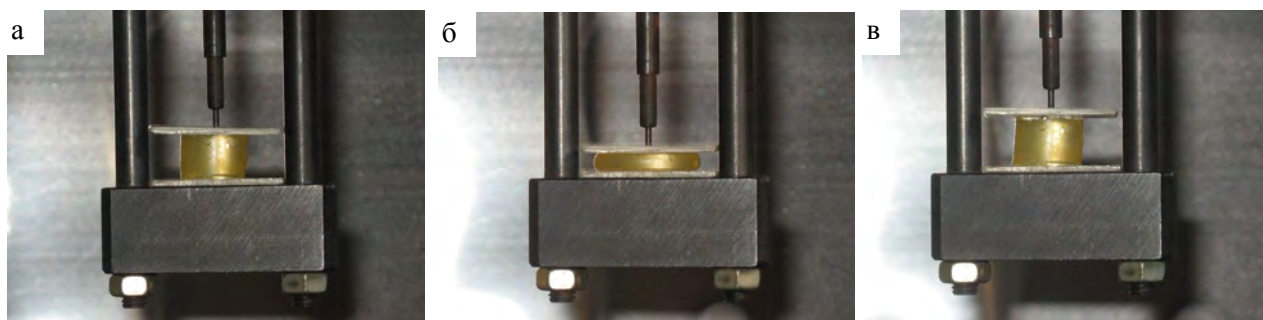


Рис. 6. Зразки гідрогелю $n(\text{АкАм}-\text{АК}) (90:10)$ ($C_{\text{МБА}}=0,5\%$) до навантаження (а); під час навантаження $P=16,5 \text{ кН/м}^2$ (б); після розвантаження (в)

Висновки. Отже, радикальною кополімеризацією гідрофільних функціональних мономерів у водному середовищі у присутності солей металу синтезовано структуровані гідрогелі, які містять катіони металу, і на їх основі одержано нанокомпозитні гідрогелі *in situ* золь-гель-синтезом напівпровідникових наночастинок безпосередньо у гідрогелевих полімерних матрицях. Дослідження кінетики кополімеризації свідчать, що введення солі прекурсору Cd^{2+} у мономерну суміш знижує швидкість кополімеризації та ступінь шивки гідрогелю. Показано, що розмір нанокристалів напівпровідника значною мірою визначається густиною сітки гідрогелю.

Формування НК CdS зумовлює зменшення жорсткості гідрогелю внаслідок руйнування сольових та донорно-акцепторних зв'язків між йонами Cd^{2+} та полярними функціональними групами кополімерів.

1. *Organic semiconductor optical amplifiers* / D. Amarasinghe, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, I. D. Samuel // *Proceedings of the IEEE*. – 2009. – V. 97(9). – P. 1637–1650.
2. *Kramer I.J. Colloidal quantum dot photovoltaics: a path forward* / I. J. Kramer, E. H. Sargent // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5(11). – P. 8506–8514.
3. *Zimnitsky D., Jiang C., Xu J., Lin Z., Tsukruk V.V. Substrate – and time-dependent photoluminescence of quantum dots inside the ultrathin polymer LbL film* // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 4509–4515.
4. *Li G., Wen Q., Zhang T., Ju Y. Synthesis and properties of silver nanoparticles in chitosan-based thermosensitive semi-interpenetrating hydrogels* // *J Appl Polym Sci*. – 2013. – Vol. 127. – P. 2690–2697.
5. *Zhao H., Douglas E. P. Preparation of corona-embedded CdS nanoparticles* // *Chem Mater*. – 2002. – Vol. 14. – P. 1418–1423.
6. *Tovstun S. A., Razumov V. F. Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions* // *Russ Chem Rev*. – 2011. – Vol. 80. – P. 953–969.
7. *Chu Y-C., Wang C.-C., Chen C.-Y. A new approach to hybrid CdS nanoparticles in poly(BA-co-GMA-co-GMA-IDA) copolymer membranes* // *J Membr Sci*. – 2005. – V. 247. – P. 201–209.
8. *Naeem H., Farooqi Z. H., Shah L. A., Siddiq M. Synthesis and characterization of p(NIPAM-AA-AAm) microgels for tuning of optical properties of silver nanoparticles* // *J Polym Res*. – 2012. – DOI: 10.1007/s10965-012-9950-1.
9. *Li G., Wen Q., Zhang T., Ju Y. Synthesis and properties of silver nanoparticles in chitosan-based thermosensitive semi-interpenetrating hydrogels* // *J Appl Polym Sci*. – 2013. – Vol. 127. – P. 2690–2697.
10. *Liu Y., Meng H., Konst S. Injectable Dopamine-Modified Poly(ethylene glycol) Nanocomposite Hydrogel with Enhanced Adhesive Property and Bioactivity* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 16982–16992.
11. *Skelton S., Bostwick M., O'Connor K. et al. Biomimetic adhesive containing nanocomposite hydrogel with enhanced materials properties* // *Soft Matter*. – 2013. – Vol. 9. – P. 3825–3833.
12. *Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
13. *Reiss P., Protiere M., Li L.: Core/Shell Semiconductor Nanocrystals* // *Small*. – 2009. – Vol. 5 (2). – P. 154–168.
14. *Букартик Н. М., Чобіт М. Р., Борова С. Г., Надашкевич З. Я., Токарев В.С. Синтез та властивості карбоксил – і аміновмісних гідрогелів на основі акриламиду* // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2016. – № 841. – С. 466–471.