

О.О. Кудіна, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов, О.І. Хоменко,
Н.Ю. Соломко, Л.В. Долинська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

АЛЬТЕРНАНТНІ КОПОЛІМЕРИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК СРІБЛА

© Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов С.А., Хоменко О.І., Соломко Н.Ю., Долинська Л.В., 2009

Досліджено поверхневу активність амфифільних альтернатних кополімерів α -олефін-ко-малеїновий ангідрид, октилметакрилат-ко-малеїновий та пероксидовмісних похідних, одержаних полімераналогічними перетвореннями. Показано, що у розчині бензолу вони утворюють зворотні міцели, які можуть бути використані як нанореактори для одержання нанорозмірних частинок срібла.

Surface activity of amphiphilic alternate copolymer α -olefin-maleic anhydride, octyl-maleic anhydride and their peroxide derivatives, synthesized via polymeranalogic transformations. Copolymers are shown to form reverse micelles, which can be used as nanoreactors for silver nanoparticles synthesis.

Постановка проблеми. Поверхнево-активні кополімери регулярної будови з біфільними фрагментами, які містять гідрофобну та гідрофільну частину, знайшли широке використання внаслідок здатності утворювати прямі і зворотні міцели залежно від природи дисперсійного середовища. Зокрема, відомі такі кополімери – поліестери поліетиленгліколю (ПЕГ) та аліфатичних дикарбонових кислот регулярної будови, які проявляють поверхневу активність у водному середовищі і утворюють прямі міцели, а в органічному розчиннику утворюють зворотні міцели [1–3]. Такі полімерні ПАР можуть бути використані як детергенти, емульгатори, піногасники, ПАР спеціального призначення для застосування у фармацевції, біотехнології, для сепарації речовин [4]. Зокрема, нанорозмірне срібло було одержане у зворотних міцелах поверхнево-активних поліестерів у неполярному розчиннику [3], у зворотних міцелах поверхнево-активних рамноліпідів [3]. Нанорозмірне золото одержували у зворотних міцелах 2-гідрокси-1,3-біс-(октадецилдиметил-амоній)-пропандиброміду [5].

Отже, одержання і характеристика нанорозмірних частинок з використанням зворотних міцел як нанореакторів викликають велику зацікавленість внаслідок їхніх унікальних властивостей і можливості використання у багатьох галузях [6].

Мета роботи – створити реакційноздатні поверхнево-активні амфифільні кополімери регулярної будови, здатні утворювати зворотні міцели в органічних неполярних розчинниках на основі кополімерів – поліангідридів регулярної будови для застосування як нанореактори синтезу наночастинок металів.

Експериментальна частина. Синтез кополімерів α -олефін-ко-малеїновий ангідрид (α -олефін-МА)

Кополімери 1-октен-ко-малеїновий ангідрид (О-МА), додецен-ко-малеїновий ангідрид (ДДЦ-МА) синтезували радикальною кополімеризацією у розчині 1,4-діоксані за методикою [7].

Синтез кополімерів α -олефін-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату (α -олефін-МА-ПМ)

Пероксидовмісні кополімери 1-октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-*трет*-бутилпероксиметил-малеїнат (О-МА-ПМ), додецен-ко-малеїновий ангідрид ко-*трет*-бутилпероксиметилмалеїнат (ДДЦ-МА-ПМ) синтезували радикальною кополімеризацією у розчині 1,4-діоксані за методикою [8].

Синтез кополімеру октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид (ОМА-МА)

ОМА-МА (із вмістом МА ~50 % мольн) синтезували радикальною кополімеризацією октилметакрилату (ОМА) та малеїнового ангідриду (МА) у 1,4-діоксані під час ініціювання α, α' -азо-біс-ізобутиронітрилом (ДАК) в атмосфері аргону у реакторі, спорядженому зворотним водяним холодильником, механічним перемішуванням та крапельною лійкою. За температури 333 К і перемішування прикапували 0,1 моль ОМА у реактор з 100 мл розчину МА концентрацією 1,0 моль/дм³ зі швидкістю 0,001 мл/сек. Реакційну суміш термостатували за температури 333 К протягом 3 год. ОМА-МА висаджували з 1,4-діоксану у метанол, після чого двічі з ацетону у метанол. Конверсію мономерів визначали гравіметричним методом.

Синтез кополімеру октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметил-малеїнату (ОМА-МА-ПМ)

Синтез кополімеру ОМА-МА-ПМ здійснювали за методикою [7].

Визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) кополімерів у розчині бензолу

ККМ кополімерів у розчині бензолу визначали методом солюбілізації барвника малахітового зеленого за кривою залежності оптичної густини від концентрації розчину кополімерів [9].

Одержання наночастинок срібла

Наночастинки срібла одержували у запаєних ампулах в атмосфері аргону за температури 353 К протягом 3 год у 10 %-му розчину бензолу кополімеру ДДЦ-МА-ПМ, у який додавали водний розчин $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ з розрахунку 1 моль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ на 1 моль пероксидного фрагмента.

УФ-спектроскопія

Утворення колоїдного срібла у реакційній суміші підтверджували УФ-спектроскопією. УФ-спектри зразків колоїдного срібла отримували за допомогою спектрофотометра "Specord M-400" в діапазоні 400–600 нм за товщини кювети $d = 1$ см.

Результати досліджень та їх обговорення. Реакційноздатні кополімери регулярної будови синтезовано полімераналогічними перетвореннями бінарних альтернантних кополімерів малеїнового ангідриду (МА) та α -олефінів або МА та октил-метакрилату (ОМА). Відомо, що α -олефіни не здатні до гомополімеризації за радикальним механізмом, так як і МА, і за кополімеризації у розчині утворюють альтернантні кополімери [10] регулярної будови (схеми 1, 2).

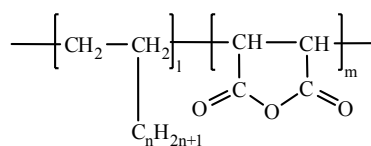


Схема 1. Альтернантний кополімер α -олефін - МА, де $m=l$, $n = 6, 10, 12$

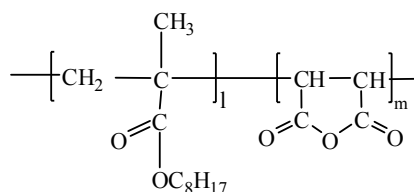


Схема 2. Кополімер ОМА-МА, де $l=1, 1m$ або $1, 75m$

Синтез кополімерів ОМА-МА регулярної будови проводили в умовах надлишку МА, при цьому вміст МА у кополімерів регулювали швидкістю прикапування ОМА у реакційну суміш.

Ацилюванням *трет*-бутилпероксметанолу синтезованими поліангідрідами α -олефін-МА або ОМА-МА одержано пероксидовмісні терполімери регулярної будови з первинно-третинними пероксидними групами α -олефін-МА-ПМ (схема 3) та ОМА-МА-ПМ (схема 4).

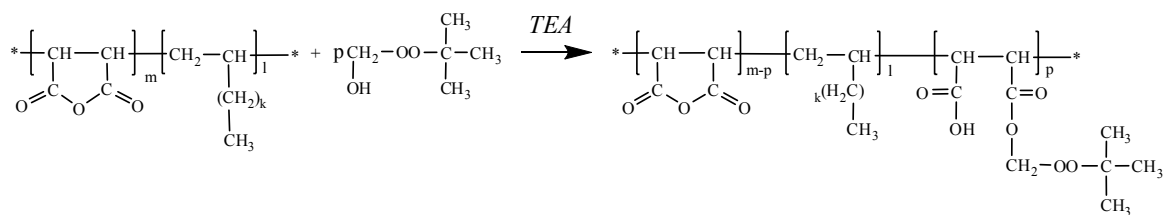


Схема 3. Утворення кополімерів α -олефін-МА-ПМ, де $m=1$, $n=6, 10, 12$

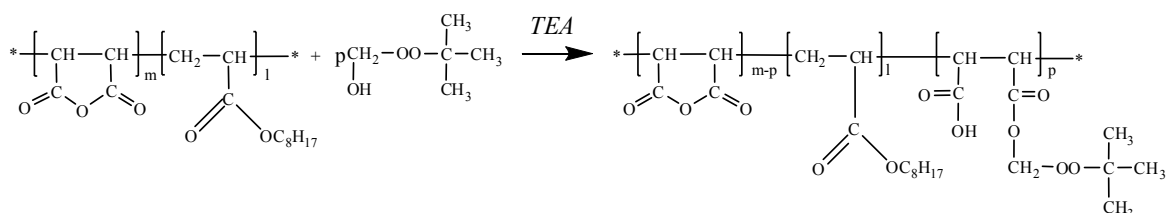


Схема 4. Утворення кополімерів ОМА-МА-ПМ

Вміст пероксидних фрагментів у терполімерах варіювали, змінюючи умови синтезу (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Залежність складу терполімерів α -олефін - МА - ПМ від умов синтезу у 1,4 діоксані і концентрації ТЕА 0,08 моль/дм³

Концентрація реагентів у розчині, моль/дм ³		Вміст ланок у складі кополімерів α -олефін-МА-ПМ, % мольн		
α -олефін	ПМ	α -олефіну	МА	ПМ
1-октен		1-октен		
1,4	0,7	50,1	38,6	11,3
1,4	1,4	50,1	38,6	11,3
1-додецен		1-додецен		
1,4	0,7	49,7	48,3	2,0
1,4	1,4	50,2	45,3	4,5

Таблиця 2

Залежність складу терполімерів ОМА - МА - ПМ від умов синтезу у 1,4 діоксані

Концентрація реагентів у розчині, моль/дм ³			Склад ОМА-МА, % мольн		Склад ОМА-МА-ПМ, % мольн		
ОМА-МА	ПМ	ТЕА	ОМА	МА	ОМА	МА	ПМ
1,40	1,40	0,16	50,0	50,0	50,4	47,4	2,2
0,70	0,70	0,04	50,0	50,0	50,4	42,3	7,3
1,90	1,37	0,08	63,6	36,4	67,4	27,8	4,8
1,40	1,00	0,06	63,6	36,4	67,4	27,8	4,8
0,70	0,50	0,03	63,6	36,4	67,4	28,4	4,2
0,35	0,25	0,02	63,6	36,4	67,4	29,4	3,2

α -Олефін-МА, ОМА-МА та їх пероксидовмісні похідні розчиняються у бензолі і утворюють зворотні міцели, які здатні солюбілізувати гідрофільні речовини.

Методом солюбілізації барвника малахітового зеленого у бензольному розчині визначено ККМ для досліджуваних кополімерів (рис. 1, 2). Показано, що для ОМА-МА-ПМ та ОМА-МА існує три рівні ККМ, а саме – три концентрації, за яких відбувається різка зміна залежності солюбілізації барвника від концентрації кополімеру (рис. 2.)

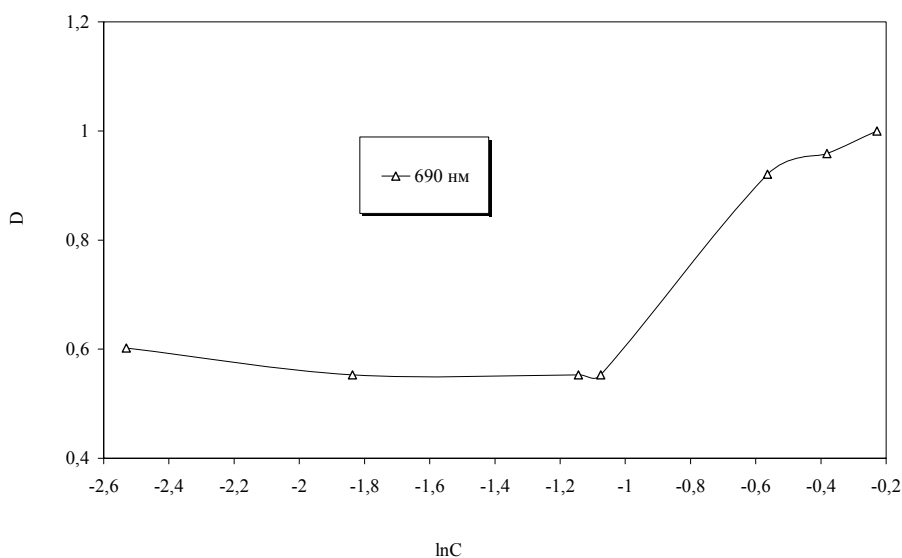


Рис. 1. Залежність оптичної густини бензольних розчинів 1-додецен-МА-ПМ з солюбілізованим малахітовим зеленим від концентрації 1-додецен-МА-ПМ

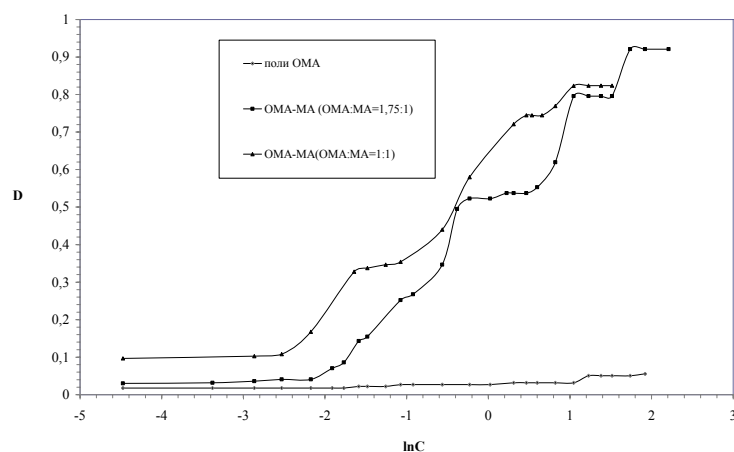


Рис. 2. Залежність оптичної густини бензольних розчинів ОМА-МА, ОМА-МА-ПМ, поліОМА з солюбілізованим малахітовим зеленим від концентрації кополімерів

Таблиця 3

Значення критичних концентрацій міцелотворення $C_{ККМ1}$ і $C_{ККМ2}$, обчислені за солюбілізацією барвника малахітового зеленого в бензолі за 293 К

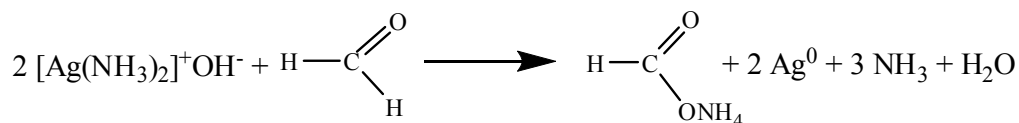
Кополімер	Вміст ланок МА, % мольн	$C_{ККМ1}$, % мас	$C_{ККМ2}$, % мас
ДДЦ-МА (ДДЦ:МА=1:1)	50,0	0,25	-
ОМА-МА (ОМА:МА=1:1)	50,0	0,09	0,62
ОМА-МА (ОМА:МА=1,75:1)	36,36	0,15	1,35
поліОМА	0	1,1	-

Значення $ККМ_1$ і $ККМ_2$, визначені для досліджуваних кополімерів методом солюбілізації барвника малахітового зеленого у розчинах бензолу, наведено у табл. 3.

Асоціація колоїдних ПАР в об'ємі рідкої фази призводить до утворення організованих ансамблів різної геометрії та структури і відповідно існування декількох ККМ. Наявність декількох ККМ для поверхнево-активних речовин описано у [9]. Ми припустили, що перша ККМ (ККМ₁) зумовлена утворенням «мономолекулярних» міцел, які формуються внаслідок біфільності, регулярно розташованих фрагментів ланцюга макромолекули (рис. 2). Утворення впорядкованих асоціатів «мономолекулярних» міцел, можливо «стрижнеподібних» або «циліндричних», зумовлює появу другої ККМ (ККМ₂). Своєю чергою, асоціація «стрижнеподібних» міцелярних утворень пояснює існування третьої ККМ (ККМ₃).

Зворотні міцели у бензольних розчинах ОМА-МА-ПМ та ДДЦ-МА-ПМ були використані як нанореактори для одержання нанорозмірних частинок срібла в результаті окисно-відновних реакції [Ag(NH₃)₂]OH та пероксидного фрагмента у складі полімеру. У [8] показано, що продуктом термолізу пероксидного фрагмента *трет*-бутилпероксиметилmaleїнату є метаналь.

Тому, скоріш за все, основну реакцію відновлення срібла можна подати схемою 5:



На рис. 3 показано УФ-спектр дисперсного срібла у бензолі з максимумом абсорбції за 500 нм, який зумовлений присутністю нанорозмірних частинок срібла, що збігається з літературними даними [4].

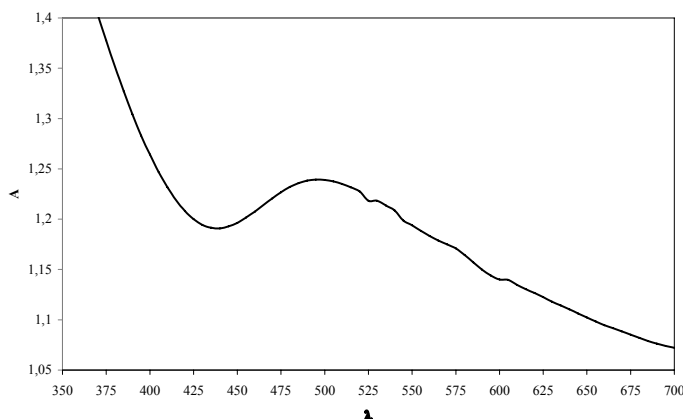


Рис. 3. УФ-спектр колоїдного срібла, одержаного у 10 % розчині ДДЦ-МА-ПМ у бензолі, у який додавали водний розчин [Ag(NH₃)₂]OH з розрахунку 1 моль [Ag(NH₃)₂]OH на 1 моль пероксидного фрагмента у складі кополімеру ПМ

Висновок. Досліджено поверхневу активність амфіфільних альтернантних кополімерів α-олефін-ко-малеїновий ангідрид, кополімерів октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид та їхніх пероксидовмісних похідних, одержаних полімераналогічними перетвореннями названих бінарних кополімерів. Показано, що у неполярному розчиннику – бензолі вони утворюють зворотні міцели. З використанням зворотних міцел як нанореакторів одержано нанорозмірні частинки срібла.

1. Voronov A., Kohut A., Peukert W., Voronov S., Gevus O., Tokarev V. *Invertible Architectures from Amphiphilic Polyesters* // *Langmuire*. – 2006. – No. 22. – P. 1946–1948. 2. Kohut A., Ranjan S., Voronov A., Peukert W., Tokarev V., Bednarska O., Gevus O., Voronov S. *Design of a New Invertible Polymer Coating on a Solid Surface and Its Effect on Dispersion Colloidal Stability* // *Langmuire*. – 2006. –

No. 22. – P. 6498–6506. 3. Voronov A., Vasylyev S., Kohut A., Peukert W. Surface activity of new invertible amphiphilic polyesters based in poly (ethylene glycole) and aliphatic dicarboxylic acids // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 1.27. – P. 1–7. 4. Yingwei Xie, Ruqiang Ye, Honglai Lie. Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant // *Colloids and surfaces A: Phisicochem. Eng. Aspects*. – 2006. – No. 279. – P.175–178. 5. Jian Xu, Xia Han, Honglai Liu, Ying Hu Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Stabilized by Gemini Surfactant in Reverse Micelles // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – No. 26. – 2005. – P.473–476. 6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000 – 672 с. 7. Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов А.С., Кочубей В.В., Васильєв В.П., Шафранська О.Т., Воронов С.А. Пероксидні макроініціатори – похідні кополімерів октен-ко-малеїновий ангідрид // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 1. – С. 92–96. 8. Будішевська О.Г., Кочубей В.В., Воронов А.С., Миськова І.А., Васильєв В.П. Особливості термічного розкладу кополімеру октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату у конденсованій фазі // *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. – 2005. – № 536. – С.56–61. 9. Ким В.Е., Гродский А.С. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров // М.: Топ-Книга, 2003. – 142 с. 10. Танчук Ю., Яблонько Б. Сополімеризація вищих α -олефінов и малеинового ангидрида // *Укр. хим. журн.* – 1989. – Т.55, №3. – С.312–315.