

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

И.А. Грицкова, профессор, А.Ю. Гервальд, старший преподаватель, Н.И. Прокопов, профессор,

Ю.М. Ширякина, аспирант, Н.С. Серхачева, студент

кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: julmih@gmail.com

Рассмотрены основные типы морфологии композиционных полимерных микросфер. Обобщены методы получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы.

The basic types of morphology of composite polymeric microspheres are considered. Methods of synthesizing polymeric microspheres containing inorganic nanoparticles are generalized.

Ключевые слова: синтез, неорганические наночастицы, полимерные микросферы, гетерофазная полимеризация, оксид цинка, магнетит.

Key words: synthesis, inorganic nanoparticles, polymer microspheres, heterophase polymerization, zinc oxide, magnetite.

Введение

В химии и технологии полимерных материалов одним из приоритетных направлений является создание композитных частиц на основе полимеров и неорганических частиц, в которых полимер принимает участие в стабилизации наночастиц, предотвращая их агломерацию. Наночастицы могут быть помещены не только в объем материала и тонкие пленки, но и на поверхность полимерных микросфер.

За последние 50 лет было опубликовано большое количество научных работ, посвященных способам получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы [1]. По типу морфологий полимерные композиционные микросферы делятся на структуры «ядро-оболочка», «частично локализованные полусферы», «матрица» и частицы, в которых эти домены локализованы в поверхностном слое частицы-матрицы (структуры типа «конфетти»), они представлены на рис. 1.

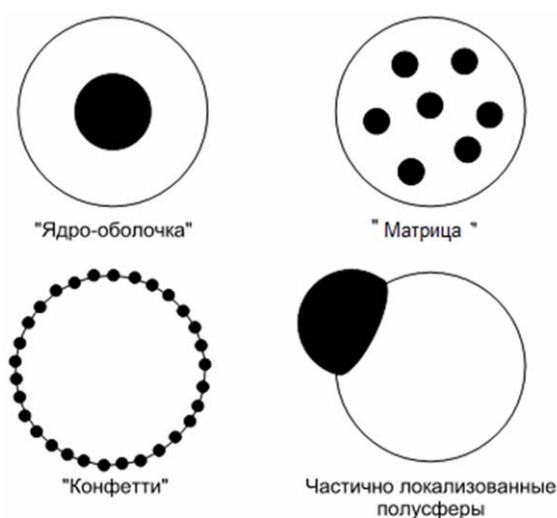


Рис. 1. Морфология полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы.

При иммобилизации в полимерные микросферы неорганических наночастиц решается несколько проблем:

- защита неорганического материала

полимерной оболочкой (магнетит, кремнезем);

- возможность создания маркеров, в качестве которых может выступать неорганический материал, содержащийся на поверхности или в объеме частицы-носителя (магнетит);

- возможность создания при определенных условиях новых материалов, например, фотоинициатора;

- повышение агрегативной устойчивости дисперсий (например, пигменты, сажа и т. д.);

- повышение механических свойств материалов (кремнезем);

- снижение газопроницаемости материала за счет упрочненных полимерных пленок (глина).

Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы

Различные методы синтеза полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, можно объединить в три группы:

- комбинирование отдельно полученных неорганических наночастиц и полимера;

- получение неорганических наночастиц в полимерных микросферах или в присутствии готовых макромолекул полимера;

- полимеризация мономеров в присутствии неорганических наночастиц.

Первое направление основано на получении неорганических наночастиц и полимерного материала независимыми друг от друга способами. В рамках этого направления синтеза можно выделить два метода инкапсулирования неорганического материала в полимер (рис. 2):

- неорганические наночастицы вводятся в затравочные полимерные микросферы;

- полимерные ПАВ адсорбируются на поверхности неорганического материала.

Например, первые магнитнаполненные полимерные микросферы для медицины пытались получить из биосовместимых и биоразлагаемых полимеров, таких как альбумин, поливиниловый спирт и др. Метод получения таких частиц из альбумина подробно описан в литературе [2] и состоит в ультразвуковой обработке обратной эмульсии водного раствора альбумина и ПАВ, содержащего

наночастицы оксида железа, в природном масле с последующим нагреванием до 110–165°C или добавлением сшивающего агента для закрепления

магнитных наночастиц в полимере. Полученные магнитные микросферы содержали 20–50% мас. Fe_3O_4 и имели средний диаметр 1 мкм.

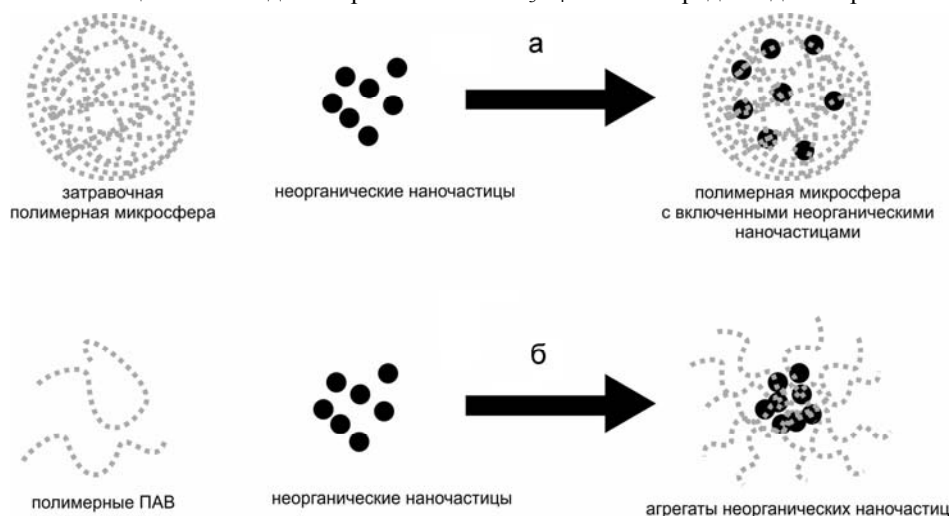


Рис. 2. Получение композиционных микросфер включением неорганических наночастиц в готовые полимерные микросферы (а) и инкапсулированием агрегированных неорганических наночастиц полимерными ПАВ (б).

Этим методом также возможно получить магнитные полимерные микросферы с меньшим диаметром (200–500 нм). Для этого варьируют количество растворителя, мономера и интенсивность ультразвуковой обработки. Однако, распределение таких микросфер по размерам широкое (коэффициент вариации составлял 20%), а содержание магнетита составляет 5–9% мас. [3].

При получении полимерных микросфер из поливинилового спирта (ПВС), эмульсию получали из масла и водной суспензии, содержащей ПВС и неорганические наночастицы, путем перемешивания в присутствии полиоксипропилированных неионных ПАВ [4]. В этом случае в качестве сшивающего агента использовали глутаровый диальдегид. Полученные полимерные микросферы характеризовались узким распределением по размерам, диаметром порядка нескольких десятков микрон и содержанием неорганического материала в количестве около 5% мас.

Другой метод получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, состоит в механическом захвате неорганических частиц полимером [5]. Их получали выпариванием растворителя, метилхлорида, из дисперсии, содержащей смесь полистирола (молекулярная масса ~50 000 г/моль) и наночастиц оксида железа, имеющих диаметр 200 нм, эмульгированной в водном растворе ПВС при механическом перемешивании. Твердые частицы промывали водой и лиофилизировали. Полученные микросферы имели диаметр в диапазоне нескольких сотен микрон и содержали до 50% неорганического материала от общей массы. Однако они имели широкое распределение по размерам и не обладали сферической и регулярной формой.

Существует метод, который позволяет ввести неорганический материал в уже сшитую полимерную матрицу [6]. Такие микросферы состоят из сефарозного геля (агарозный бисерно-конденсированный гель, Pharmacia, Швеция), в

который неорганические наночастицы включены путем адсорбции или осаждения в гель. Полученный по такому методу материал используют в качестве аффинной среды для хроматографии. Однако из-за слабой фиксации неорганических наночастиц внутри микрогеля промывка любым буферным раствором может привести к десорбции и высвобождению неорганических наночастиц, что является главным их недостатком при использовании.

Способ получения полимерных микросфер с иммобилизованными неорганическими наночастицами, заключающийся в адсорбции полимера на поверхность неорганического материала, был изучен на примере использования магнитных наночастиц двух диаметров: около 10 нм и 200–400 нм, при этом на поверхности магнитных наночастиц формировался тонкий полимерный слой путем физической [7] или химической адсорбции полимера [8, 9]. При химической адсорбции имеет место взаимодействие между функциональными группами полимеров ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{NH}_2$) и функциональными группами магнитных наночастиц, наличие которых возможно после активации поверхности последних. Обычно используют гидрофильные полимеры, такие как полиакриловая кислота [9], полиметилметакрилат [7], полипропиленгликоль [8] или производные полисилоксана. Следует отметить, что тонкий слой полимера, адсорбированного на неорганические магнитные наночастицы, не изменяет ценные суперпарамагнитные свойства этих неорганических нанообъектов.

Композиционные частицы могут быть получены из функциональных полимерных микросфер, заранее синтезированных одним из методов гетерофазной полимеризации. Полимерные суспензии диспергируются в растворе солей различных металлов. Включение неорганического материала в полимер осуществляется либо осаждением, либо окислительно-восстановительной реак-

цией между ионами металла.

Первыми начали проводить исследования в области синтеза монодисперсных полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, Угельстад и сотр. [10] на примере магнитных наночастиц. Данный метод включает четыре стадии (рис. 3):

1) синтез пористых полимерных микросфер (используемых в дальнейшем в качестве затравочных) с большим диаметром порядка 2–4

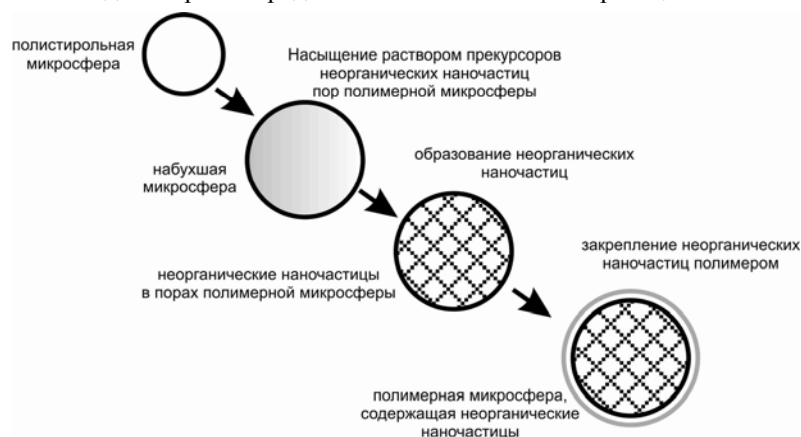


Рис. 3. Схема синтеза монодисперсных полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, разработанного Угельстадом.

Пористые полимерные микросферы, которые используются в дальнейшем для насыщения раствором солей железа(II) и (III), получали затравочной полимеризацией винилового мономера в присутствии монодисперсных затравочных частиц с размером ~800–1000 нм. Полученные микросферы набухали виниловым мономером в 50–1000 раз от их первоначального объема в присутствии порообразующих растворителей и инициировали полимеризацию. Увеличение объема частиц добивались использованием двухстадийного процесса набухания. На первой стадии частицы набухают реагентом Y, который обладает низкой молекулярной массой и очень низкой растворимостью в воде и диффундирует внутрь частиц. Например, в качестве реагента Y может использоваться гексадекан или диоктилпероксид, который также играет роль инициатора эмульсионной полимеризации. На второй стадии набухания происходит диффузия винилового мономера внутрь активированных затравочных латексных частиц.

Процесс набухания основывается на установлении термодинамического равновесия между тремя фазами: затравочными полимерными микросферами, мономерными каплями (Z) и непрерывной фазой (вода). Баланс данного равновесия системы выражается равенством энергий Гиббса (ΔG) трех фаз. Свободная энергия каждой фазы напрямую связана с их объемной долей, поверхностным натяжением и размером затравочных микросфер. Для того чтобы получить пористые частицы, летучий растворитель, введенный на стадии набухания, выпаривают с целью образования пор [11–13] в микросферах.

Этим способом получали пористые монодисперсные полистирольные и дивинилбензолные полимерные частицы размером несколько микро-

мкм и узким распределением по размерам;

2) диффузия солей металла в поры частиц суспензии;

3) осаждение солей металла в порах частиц путем воздействия гидроксидом аммония или натрия;

4) фиксация осевших в порах полимерных микросфер наночастиц оксидов железа полимером, образованным при проведении затравочной полимеризации.

метров [14], затем их модифицировали путем окисления (введение NO_2), высушивали и далее редиспергировали в водном растворе солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Соотношение солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} изменяли в интервале от 1 до 2 в зависимости от типа получаемого оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4).

Полученные полимерные микросферы имели сферическую форму и нерегулярную пористую поверхность [15], содержащую наночастицы оксида железа. Для того чтобы наполнить доступные поры оксидом железа и инкапсулировать его в полимер, на последней стадии проводили сополимеризацию стирола с дивинилбензолом. Полученные магнитные полимерные микросферы имели размер в диапазоне 1–5 мкм и содержание магнитного материала до 10% мас. Такие магнитные полимерные микросферы обладали суперпарамагнитными свойствами. Однако, образующийся в течение всей реакции монооксид углерода (CO) приводил к деформации поверхности частиц [16].

Восстановление солей металла на поверхности полимерных частиц является еще одним способом получения композитных микросфер. Такие полимерные микросферы (размер частиц достигал 300 нм) используются в качестве проводящих полимерных материалов или в качестве каталитических систем. Проводили эмульсионную сополимеризацию стирола и функционального сомономера, например, акрилонитрила ($-\text{CN}$), акрил амида ($-\text{CONR}_2$) и N-винилимидазола [17]. Количество фиксированного металла зависит от его природы, начальной концентрации солей металла и типа используемого полимера.

Многослойные композитные частицы представляют собой органическое ядро, неорганический слой (вокруг ядра), образованный нано-

частицами оксида железа, и полимерную оболочку. Существует два метода получения таких частиц.

Первый метод заключается в проведении затравочной полимеризации стирола при низкой температуре в присутствии ферритов и полистирольных микросфер с использованием метабисульфита калия в качестве инициатора и ПАВ. Однако, в течение затравочной полимеризации стирола протекала его полимеризация в водной фазе с образованием новых полимерных частиц [18], что приводило к получению пустых частиц. Синтезированные полимерные микросферы имели диаметр порядка 4 мкм, широкое распределение по размерам, шероховатую поверхность и низкое содержание феррита.

Второй метод синтеза многослойных композитных частиц был разработан Фурусавой [19] и проиллюстрирован на рис. 4.

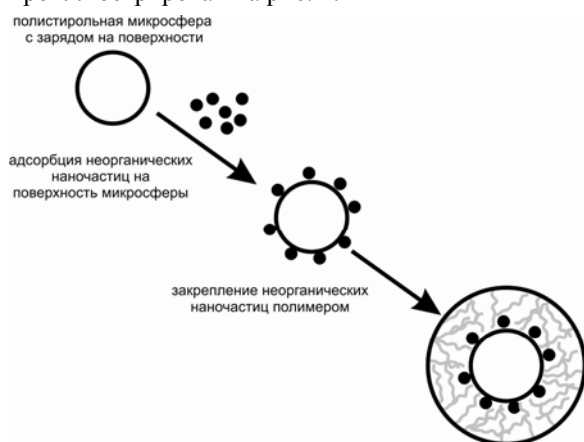


Рис. 4. Схема синтеза многослойных композиционных микросфер.

Положительно заряженные частицы оксидов металлов (порошки NiO , ZnO , Fe_2O_3) с диаметром 20 нм за счет электростатических взаимодействий сорбируются на поверхности отрицательно заряженных полистирольных микросфер (с сульфатными или карбоксильными группами на поверхности), образуя комплексы. На их электростатические взаимодействия влияют ионная сила среды, природа растворителя и pH. При pH выше 9 оксиды металла имеют тот же заряд, что и полимерные микросферы, и количество сорбированных неорганических наночастиц на поверхности полимерных частиц очень мало из-за электростатического отталкивания. Для того чтобы предотвратить высвобождение оксида железа и обеспечить взаимодействие с биомолекулами, полимерные микросферы, покрытые неорганическими наночастицами, покрываются слоем полимера.

Присутствие ионогенного ПАВ (например, олеата натрия) необходимо для стабилизации композитных частиц. Однако, его концентрация должна быть ограничена во избежание формирования микросфер без оксида железа из мицелл ПАВ [20].

Для получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, используют различные методы проведения гетерофазной полимеризации в присутствии неорганического материала, такие как эмульсионная, миниэмульсионная, суспензионная и дисперсионная полиме-

ризация.

Наиболее распространенным процессом получения композиционных микросфер является затравочная полимеризация мономеров в присутствии затравочных неорганических наночастиц [21]. В этом случае неорганический материал должен отвечать ряду требований:

1. Поверхность материала должна быть гидрофобной, что достигается за счет адсорбции ПАВ [22, 23] или ее химической модификации [24]. На поверхности должны содержаться реакционноспособные группы для взаимодействия с функциональными группами полимера, либо вещества, способствующие гидрофобному взаимодействию с поверхностью полимера. В качестве таких модифицирующих агентов могут быть использованы, например, силаны, титанаты, двухосновные кислоты и др.

2. Неорганические частицы должны сохранять коллоидную стабильность. Наночастицы стабилизируют путем адсорбции ПАВ, которые обычно используются при эмульсионной полимеризации [25, 26].

Для инкапсулирования неорганических наночастиц в полимер, концентрация ПАВ должна быть ниже величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ), чтобы предотвратить образование мицелл в исходной системе и исключить образование полимерных микросфер, не содержащих неорганический материал. Кроме того, для полимеризации необходимо использовать нерастворимые в воде инициатор и мономер, для исключения образования олигомерных водорастворимых ПАВ [26].

Магнитные наночастицы, такие как ферриты, часто получают в водной фазе и стабилизируют одним ПАВ или их смесями. В этом случае на поверхности частиц могут образовываться полислои из молекул ПАВ, причем первый слой состоит из ПАВ, химически связанного с поверхностью оксида железа, а второй – из ПАВ, физически адсорбированного на этой поверхности (олеиновая кислота и соль олеиновой кислоты) [25]. В этом случае поверхность становится заряженной отрицательно и эмульсионную полимеризацию стирола возможно инициировать персульфатом калия (ПК).

В последнее время для получения наполненных неорганическим материалом полимерных микросфер используют миниэмульсионную полимеризацию [27], которую проводят в две стадии. На первой стадии в присутствии ПАВ получают стабильную дисперсию неорганических частиц в стироле. Затем ее переводят в воду, добавляя новые ПАВ. Для предотвращения процесса созревания по Оствальду в мономерную фазу (в качестве гидрофобной добавки) добавляют гексадекан. Содержание неорганического материала в полимерных микросферах, полученных таким способом, составляет 20% мас.

Для увеличения содержания неорганического материала в полимерных частицах была предложена другая методика их синтеза [28]. Мономер

и неорганические наночастицы независимо диспергируют в воде в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН) в качестве ПАВ и последовательно смешивают при различных соотношениях мономер/неорганический материал с целью получения полимерных микросфер с различной концентрацией неорганических наночастиц. Затем смесь подвергают ультразвуковой обработке для

создания необходимой дисперсности системы и инициируют процесс полимеризации.

Для того чтобы получить гомогенно распределенные в полимерных микросферах неорганические наночастицы с высоким содержанием неорганического материала, в работе [29] был предложен трехстадийный процесс (на примере магнетита), схема которого представлена на рис. 5.

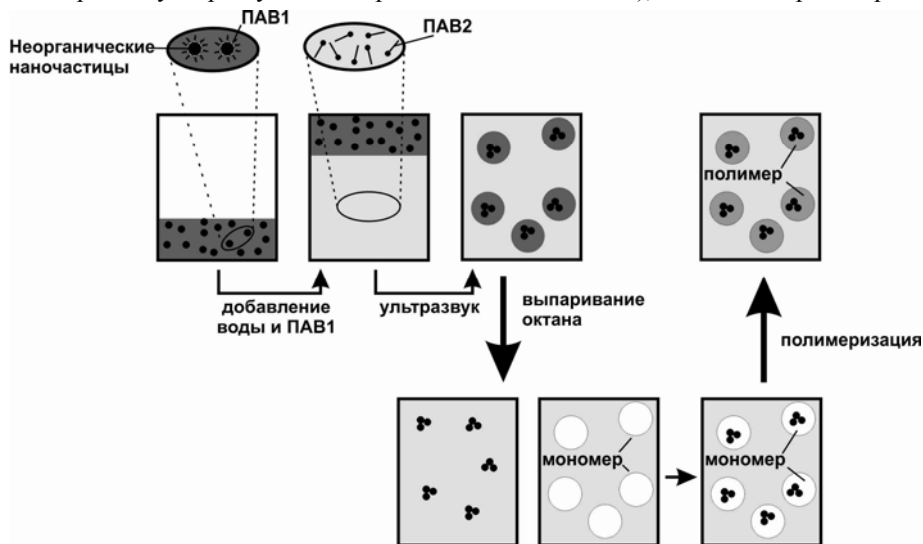


Рис. 5. Трехстадийный процесс образования неорганических частиц, покрытых полимером, с высоким содержанием неорганического материала.

На первой стадии получали гидрофобизированные частицы магнетита, на второй стадии проводили миниэмульсионную полимеризацию и получали магнитосодержащие полимерные микросферы.

Частицы магнетита со средним диаметром 10 нм были получены в процессе соосаждения [30] путем быстрого введения концентрированного раствора аммиака в раствор $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

При добавлении олеиновой кислоты при температуре выше ее температуры плавления магнитные частицы гидрофобизируют. После выпаривания воды и удаления неадсорбированной олеиновой кислоты, получают сухой порошок, который легко диспергируют в октан; средний размер частиц составлял 20 нм.

Так как обе миниэмульсии, полученные в присутствии гексадекана и при его отсутствии, были стабильны, то был сделан вывод о том, что олеиновая кислота может заменить гидрофобную добавку, препятствующую процессу созревания по Оствальду.

После выпаривания октана, получали водную магнитную жидкость, состоящую из агрегатов магнетита с адсорбированной на их поверхности олеиновой кислотой, диспергированных в водной фазе. Агрегаты магнетита имели двойной слой ПАВ: первый слой из олеиновой кислоты, который обеспечивает гидрофобность частиц, и второй слой из ДСН, оба ПАВ стабилизируют частицы в воде.

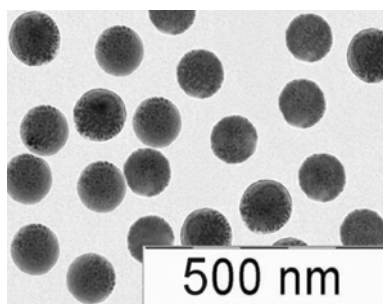
На третьей стадии синтеза, в эмульсию мономера в воде добавляли водную магнитную жидкость, смесь подвергали ультразвуковой

обработке для диспергирования мономера, добавляли инициатор и проводили полимеризацию. Полученные магнитные полимерные микросферы характеризовались гомогенным распределением магнитного материала.

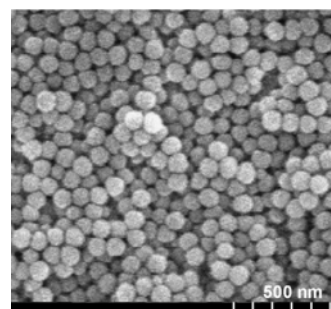
Синтез высокодисперсных магнитосодержащих полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам и высоким содержанием магнитного материала был выполнен в работе [31]. Вначале получали стирольную магнитную жидкость путем хемосорбции на поверхность наночастиц олеата натрия, далее к системе добавляли уксусную кислоту, тем самым гидрофобизируя поверхность наночастиц, и добавляли стирол при ультразвуковом воздействии на систему. Стабильную суспензию наночастиц магнетита в стироле добавляли к водному раствору додецилсульфата натрия при одновременной, постоянной на протяжении всего процесса ультразвуковой обработке, что позволило получить сначала миниэмульсию, а затем провести полимеризацию.

В результате были получены высокодисперсные магнитосодержащие полистирольные микросферы. Средний диаметр микросфер составлял 80–100 нм, распределение по размерам было узкое, а содержание магнетита в объеме полимерных микросфер составляло ~40% мас. (рис. 6).

Для введения на поверхность магнитосодержащих полимерных микросфер функциональных групп проводили затравочную полимеризацию хлорметилстирола (ХМС) на полистирольных затравочных микросферах при 40°C, используя окислительно-восстановительную систему персульфат калия – бисульфит натрия [32].



а



б

Рис. 6. Микрофотографии магнитосодержащих полимерных микросфер, полученные методом просвечивающей (а) и сканирующей (б) электронной микроскопии.

Способ или вид модификации поверхности неорганического материала существенно влияет на процесс инкапсулирования магнетита в полимер путем полимеризации. В этих процессах часто используются ПАВ, но это не является единственным подходом. Например, в работе [33] наночастицы магнетита диспергировали в метаноле, затем на поверхность наночастиц феррита химически сорбировали производные триметоксисилана (*n*-аминофенилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, *N*-2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан). Полимеризация силана конденсацией в органической среде приводила к образованию частиц с магнитным ядром и полисилоановой оболочкой. При дегидратации гидроксильных групп на поверхности ферритов полисиланы ковалентно связываются с неорганическими частицами. Присутствие ПАВ в среде позволяет предотвратить агрегацию частиц при удалении избытков воды, силана и органического растворителя путем их выпаривания после полимеризации при повышении температуры до 160°C. Средние диаметры магнитосодержащих полимерных микросфер находились в интервале 0.1–1.5 мкм [33].

В работе [34] с целью формирования монодисперсных композитных частиц контролируемой морфологии частицы Fe_3O_4 осаждали на заранее полученные монодисперсные полимерные микросферы, и затем в присутствии полученной дисперсии проводили полимеризацию, покрывая слой магнетита образующимся полимером.

В качестве основы для получения композитных частиц были испытаны монодисперсные микросферы полистирола (ПС) с карбоксильными группами на поверхности [35] и поли(метилметакрилат/акролеин)а (ПММААК) с карбоксильными и альдегидными группами [36]. В результате исследований были получены монодисперсные трехслойные композитные частицы правильной сферической формы, которые состояли из ядра ПММААК, прослойки магнетита и оболочки ПС с карбоксильными поверхностными группами для связывания иммунореагентов. Термогравиметрический анализ этих частиц показал, что содержание магнетита в них составляет около 17% мас.

Таким образом, в настоящее время получение магнитосодержащих полимерных микросфер можно осуществить несколькими методами. Однако каждый из методов имеет как преимущества, так и недостатки.

Традиционные способы модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами являются неэффективными, что обусловлено агрегативной неустойчивостью, нежелательным увеличением вязкости смесей при высоких концентрациях и отсутствием равномерного распределения наполнителя при небольшом содержании в полимере.

Одновременно с выявлением влияния концентраций наночастиц на такие свойства как прочность, термостойкость и другие, возникают новые требования к совмещению полимеров с различными наполнителями, при этом преобладают тенденции получения полимеров с равномерным распределением сверхмалых количеств наночастиц в объеме полимерной матрицы. Одним из методов синтеза таких полимеров является полимеризация мономеров в высокодисперсных эмульсиях, дисперсная фаза которых содержит наночастицы различных материалов.

Например, в работе [31] описан новый подход к получению магнитосодержащих полимерных микросфер, который состоит в создании множественной дисперсионной системы с определенным составом и строением микрокапель мономера. В объеме микрокапель мономера должны содержаться наночастицы магнетита в определенной концентрации, на поверхность которых химически иммобилизованы молекулы ПАВ (например, различные представители жирных кислот), гидрофобная часть которых способна сольбилизовать мономер.

Полимеризация стирола должна протекать только в микрокаплях, содержащих магнетит, а содержание несольбилизованного стирола не должно превышать количества, диффундирующего в полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) на начальной стадии полимеризации за счет изменения химического потенциала в них.

Для обеспечения высокого уровня диспергирования капель мономера, содержащих магнетит в дисперсионной среде, были использованы все возможные методы воздействия на неколлоидную систему:

- образование дисперсионной системы при сильном перемешивании в диспергаторе;
- использование Span 80, как эффективного стерического со-стабилизатора капель мономера, способного к сополимеризации со стиролом;
- длительное ультразвуковое воздейст-

вие, которое обеспечивает непрерывное дробление капель мономера и их устойчивость вследствие короткого периода формирования на их поверхности факторов устойчивости (структурно-механического и электростатического);

– короткая стадия образования ПМЧ.

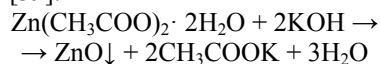
Большое внимание привлекают наночастицы оксида цинка. Особый интерес к ним вызван их оптическими свойствами, то есть проявлением фотолюминесценции, возникающей за счет природы связи между атомами и параметров кристаллической решетки. Эти свойства проявляются в желто-зеленой люминесценции в ближней ультрафиолетовой области.

Наночастицы оксида цинка начали привлекать внимание исследователей в конце 1980-х годов. Например, Коч, Бахнеманн, Хаас использовали гидролиз солей цинка в спиртовых растворах для получения наночастиц ZnO. В 1991 году Спенхель и Андерсон систематизировали экспериментальные данные по получению наночастиц оксида цинка [37].

В настоящее время существует несколько способов получения наночастиц оксида цинка. Наиболее известными и изученными являются: гидротермальный метод, химическая конденсация, термическое разложение и гидролиз солей цинка в спиртовом растворе.

В работе [38] наночастицы оксида цинка получали последним методом, путем осуществ-

вления реакции между дигидратом ацетата цинка и гидроксидом калия согласно методике, описанной в [39]:



Рецептура синтеза неорганических наночастиц, где в качестве среды для химической реакции использовались спирты различного строения, приведена в табл. 1.

Таблица 1. Рецепт получения наночастиц оксида цинка.

Компоненты	Количество, мас. ч.
Дигидрат ацетата цинка	2
Гидроксид калия	1
RON	175

Было показано, что размер, форма и наличие фотолюминесцентных свойств полученных наночастиц оксида цинка зависят от природы растворителя. Для проведения синтезов были выбраны следующие растворители: метанол, этанол, изопропанол и изобутанол.

Распределение частиц оксида цинка по размерам, полученных в растворителях различной природы, оценивали методом фотонно-корреляционной спектроскопии, результаты которой приведены ниже (рис. 7). Видно, что во всех случаях присутствуют агрегаты.

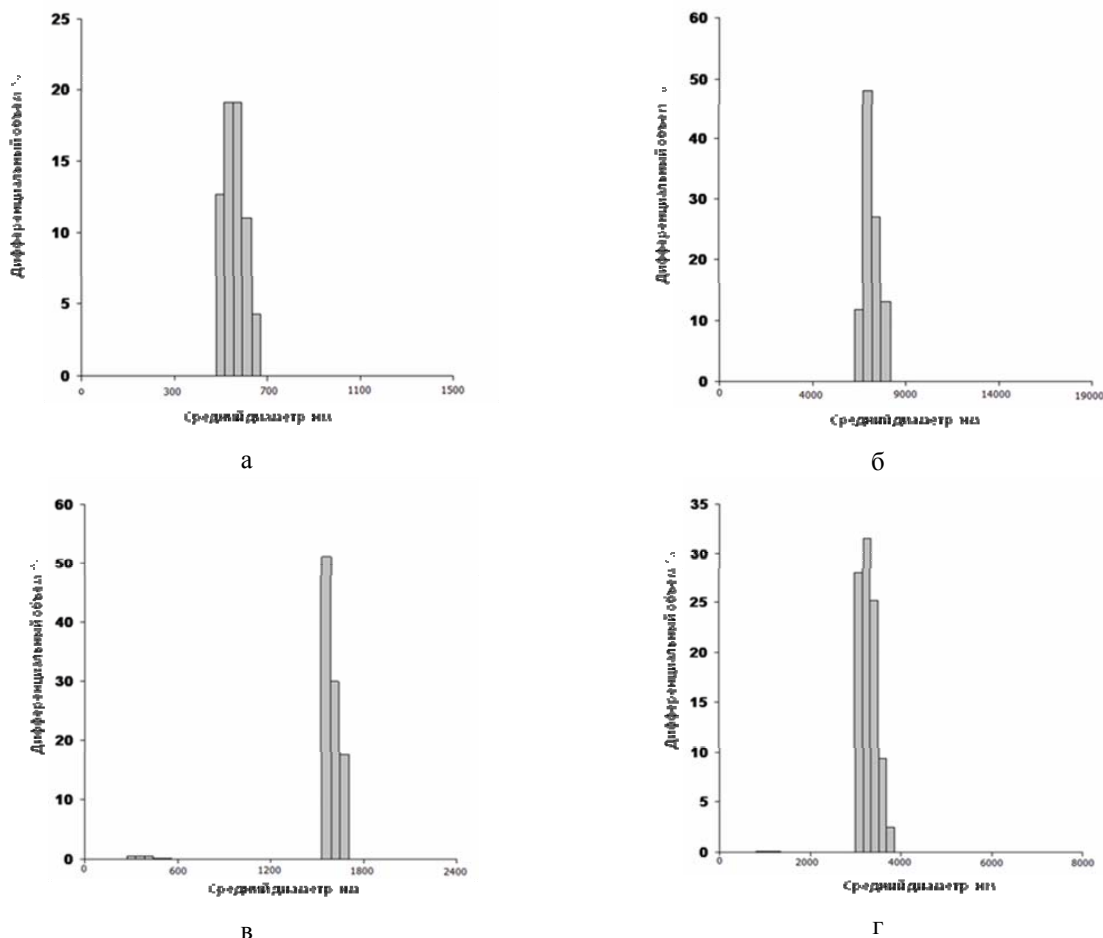


Рис. 7. Гистограммы распределения наночастиц ZnO в разных средах: метаноле (а), этаноле (б), изопропаноле (в), изобутаноле (г).

Анализ микрофотографий образцов (рис. 8) показал, что в случае использования в качестве растворителя метанола наночастицы оксида цинка имеют более вытянутую форму, чем наночастицы, полученные в других спиртах, и имеют размер порядка 20 нм в длину и 4 нм в ширину. При использовании этанола в качестве среды получены частицы с широким распределением частиц по разме-

рам – от 5 до 35 нм, имеющие форму, близкую к сферической. В случае применения в качестве среды изобутанола было обнаружено присутствие очень больших агрегатов и небольшой фракции частиц с размером от 4 до 11 нм. Наилучший результат был получен при использовании в качестве растворителя изопропанола, где размер частиц оксида цинка варьирует от 6 до 11 нм.

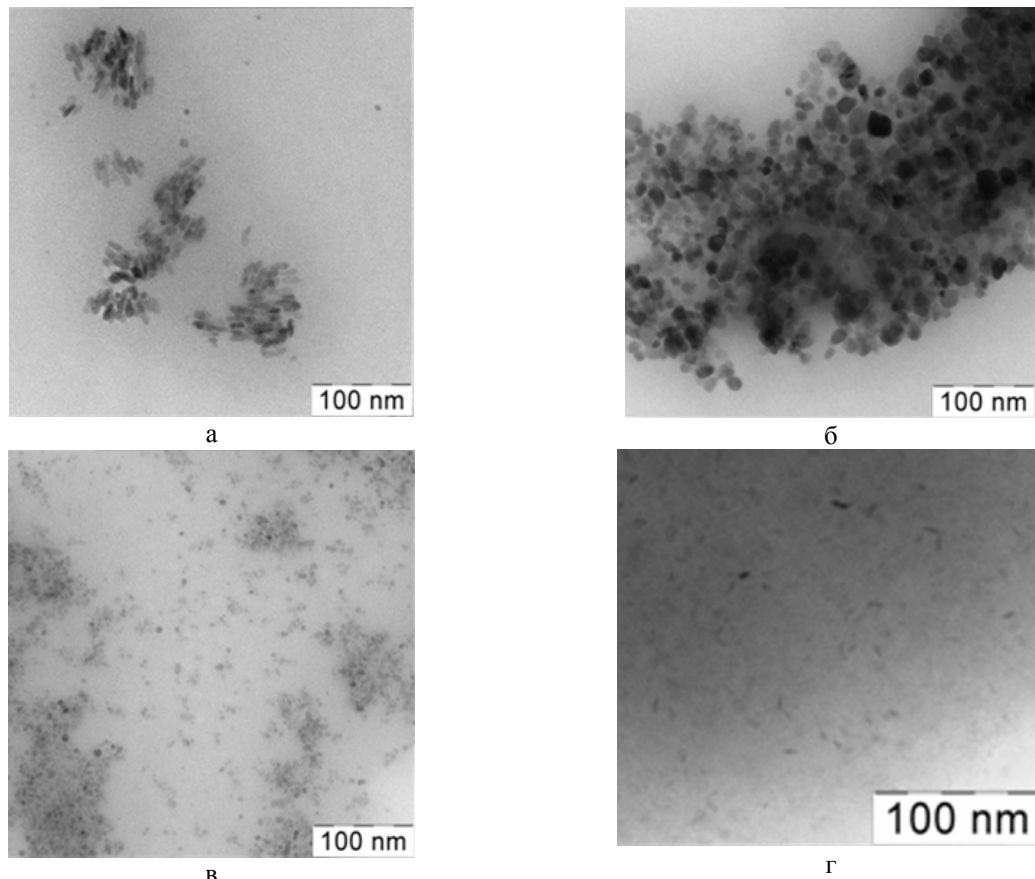


Рис. 8. Микрофотографии наночастиц ZnO в метаноле (а), этаноле (б), изопропаноле (в), изобутаноле (г), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Так как наночастицы оксида цинка имеют гидрофильную поверхность, то для перевода суспензии оксида цинка из изопропанола в гидрофобную среду, в стирол, поверхность частиц должна быть гидрофобизирована.

Из литературы известно, что в большинстве случаев для получения стабильных дисперсий неорганических наночастиц в различных средах используют жирные кислоты и их соли. Наиболее эффективным стабилизатором является олеиновая кислота, которая обладает способностью хемосорбироваться на поверхности наночастиц оксида цинка [40], при этом ее углеводородные радикалы образуют на поверхности наночастиц оболочку, которая совместима с ароматическим углеводородом, таким как стирол.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний диаметр гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в стироле практически не изменяется и составляет от 6 до 11 нм.

Таким образом, была получена стабильная дисперсия наночастиц оксида цинка в стироле, содержащая наночастицы оксида цинка в количестве, равном 6.6% мас., которую было пред-

ложено использовать для иммобилизации в полимерные микросферы в процессе полимеризации стирола.

Гетерофазную полимеризацию стирола с включением наночастиц оксида цинка в полимерные микросферы предполагали провести в высокодисперсной эмульсии стирола, в которой весь объем мономера диспергирован в виде микрокапель с желательным узким распределением по размерам.

Для исследований был выбран метод получения высокодисперсных эмульсий, путем эмульгирования мономера смесью ионогенных эмульгаторов и длинноцепочечных жирных спиртов при интенсивном перемешивании системы по методу, предложенному в работе [41]. В этом случае предварительно смешивают водный раствор эмульгатора и жирный спирт при температуре выше температуры плавления спирта, а затем добавляют мономер. Соотношение жирного спирта и ионогенного эмульгатора в таких системах варьирует в интервале от 1:1 до 4:1. Изменение порядка введения ингредиентов, например, введение спирта в мономер с последующим добавлением водного раствора эмульгатора, приводит к образованию грубо-

дисперсной, нестабильной эмульсии.

Важную роль при приготовлении эмульсии играет и длина углеводородного радикала в молекуле спирта. Согласно данным работ [42], высокодисперсную устойчивую эмульсию стирола получают в присутствии цетилового спирта (ЦС), у которого длина алкильного радикала составляет 16 атомов углерода.

В качестве ионогенного эмульгатора был выбран додецилсульфат натрия (ДСН). В работе [38] было изучено влияние мольного соотношения ДСН/ЦС на межфазное натяжение стирол/вода при температуре 70°C. Исследования показали, что межфазное натяжение не меняется до мольного соотношения ДСН/ЦС, равного 1:2, а затем существенно увеличивается и при мольном соотношении ДСН/ЦС, равном 1:3, достигает значения 15 мН/м.

Выбранный набор ПАВ должен создать на поверхности микрокапель мономера, а затем и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), прочный межфазный слой, способный обеспечить их устойчивость, локализацию наночастиц в поверхностном слое микрокапель мономера и последующую их иммобилизацию в поверхностном слое образующихся из микрокапель ПМЧ.

Высокая прочность межфазных адсорбционных слоев обусловлена и тем, что выбранное мольное соотношение ДСН/ЦС на фазовой диаграмме вода–ЦС–ДСН находится в области, соответствующей формированию жидкокристаллических структур.

Образование жидкокристаллической пленки в межфазных адсорбционных слоях частиц обеспечивает им высокую прочность и устойчивость к коалесценции. Иммобилизация твердых частиц оксида цинка в поверхностных слоях частиц усиливает эти свойства.

ДСН, добавленный в систему, формирует в межфазных слоях наночастиц оксида цинка бислои, тем самым изменяет гидрофильно-липофильный баланс поверхности, повышая поверхностно-активные свойства частиц, что позволяет им локализоваться в адсорбционных слоях ПМЧ и подразумевает перераспределение наночастиц оксида цинка из объема микрокапель на их поверхность.

Образование полимера в поверхностных слоях ПМЧ при иницировании полимеризации стирола способствует иммобилизации наночастиц на поверхность, и они, наряду с цетиловым спиртом, ДСН и полимером, образуют прочные адсорбционные слои на поверхности микрокапель, тем самым определяя способность ПМЧ не изменять размеры в ходе полимеризации за счет коалесценции с себе подобными.

Сказанное выше подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Поверхностно-активные свойства гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в эмульсии ксилола в воде характеризуются межфазным на-

тяжением, равным 25.93 мН/м. Добавление цетилового спирта приводит к дальнейшему понижению межфазного натяжения и оно становится равным 16.18 мН/м. Добавление додецилсульфата натрия приводит к понижению межфазного натяжения до 3.58 мН/м.

Таблица 2. Значения межфазного натяжения при различном составе системы (в случае присутствия наночастиц ZnO использовалась дисперсия с содержанием наночастиц 6.6% мас. в расчете на *o*-ксилол, олеиновую кислоту использовали в концентрации 0.7% мас. в расчете на *o*-ксилол).

Состав дисперсионной системы	Значение межфазного натяжения, мН/м
<i>o</i> -Ксилол – вода	32.54
(<i>o</i> -Ксилол + ZnO + олеиновая кислота) – вода	25.93
(<i>o</i> -Ксилол + ZnO + олеиновая кислота + ЦС) – вода	16.18
(<i>o</i> -Ксилол + олеиновая кислота) – (ДСН + вода)	4.43
(<i>o</i> -Ксилол + ZnO + олеиновая кислота) – (ДСН + вода)	3.58

Общей характеристикой системы, полученной при выбранном соотношении ЦС/ДСН, равном 1:2, в присутствии гидрофобизированных наночастиц оксида цинка, является низкое значение межфазного натяжения, которое составляет 11.19 мН/м.

Как было сказано выше, гетерофазную полимеризацию стирола в присутствии наночастиц оксида цинка предполагали провести в высокодисперсной эмульсии с образованием полимерных микросфер из микрокапель мономера. Было предложено получить такую эмульсию, создав условия для протекания интенсивного массопереноса ДСН и ЦС через границу раздела фаз, для снижения, таким образом, межфазного натяжения и образования микроэмульсии при воздействии на систему ультразвука.

В этих условиях весь объем мономера, содержащий наночастицы оксида цинка, должен быть диспергирован с образованием микрокапель мономера с равномерно распределенными в их объеме наночастицами оксида цинка.

Было исследовано влияние различных параметров на скорость полимеризации, устойчивость системы на всех стадиях полимеризации, размер полимерных частиц и их распределение по размерам: объемного соотношения мономерная фаза/вода, природы и концентрации инициатора, концентрации эмульгатора (ПАВ) и длительности ультразвуковой обработки (табл. 3) для разработки рецептуры синтеза полимерных суспензий, наполненных наночастицами оксида цинка (табл. 4).

Таблица 3. Определение оптимальных условий проведения полимеризации в высокодисперсных эмульсиях стирола в отсутствие наночастиц оксида цинка.

Изменяемый параметр	Значение характеристики	
	Распределение частиц по размерам	Средний диаметр, нм
<i>Объемное соотношение фаз мономерная фаза/водная фаза</i>		
1:9	униmodalное	77
1:6	униmodalное	86
1:3	униmodalное	139
<i>Природа инициатора</i>		
персульфат калия	униmodalное	86
динитрил азоизомасляной кислоты	униmodalное	133
<i>Концентрация инициатора (персульфат калия)</i>		
2% мас.	униmodalное	86
3% мас.	бимodalное	83
		230
<i>Концентрация эмульгатора (ДСН)</i>		
2% мас.	униmodalное	79
3% мас.	униmodalное	64
5% мас.	униmodalное	63
<i>Длительность УЗ-обработки</i>		
отсутствует	бимodalное	68
		257
6 мин	униmodalное	80
12.5 мин	униmodalное	75

* Все % мас. указаны из расчета на массу стирола.

Таблица 4. Рецепттура получения полимерных микросфер в присутствии наночастиц оксида цинка.

Компоненты	Количество, мас. ч.
Дисперсия оксида цинка в стироле (с различным содержанием оксида цинка)	100
Персульфат калия	2
Додецилсульфат натрия	3
Цетиловый спирт	6
Вода дистиллированная	648

Анализ полученных данных с помощью трансмиссионной микроскопии показал, что наночастицы иммобилизованы в полимерные микросферы (рис. 9).

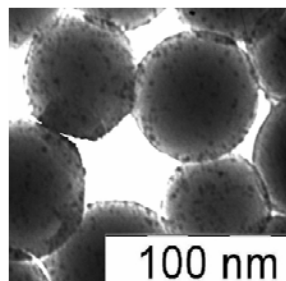


Рис. 9. Микрофотография полимерных микросфер с иммобилизованными наночастицами оксида цинка, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Полученные результаты позволили предложить следующую схему формирования полимерных микросфер с иммобилизованными на их поверхности наночастицами оксида цинка.

Образование таких частиц происходит в несколько этапов. Первый этап состоит в получении устойчивой дисперсии наночастиц оксида цинка в углеводороде, поверхность которых характеризуется определенным гидрофильно-липофильным балансом, обеспечивающим им поверхностно-активные свойства. Второй этап предполагает обеспечение устойчивости микрокапель мономера, содержащих наночастицы оксида цинка, а как следствие локализацию наночастиц оксида цинка в поверхностном слое полимерных частиц. Для этого в систему добавляют цетиловый спирт и додецилсульфат натрия, способные образовывать в межфазном слое жидкокристаллические пленки – структурно-механический фактор стабилизации. При этом межфазное натяжение существенно снижается. На третьем этапе проводят полимеризацию с иницированием на границе раздела фаз персульфатом калия, и образующийся полимер осаждается в поверхностном слое, поскольку вода является осадителем полимера. Участие в формировании межфазного адсорбционного слоя полимера, додецилсульфата натрия, цетилового спирта и олигомерных поверхностно-активных радикалов способствуют иммобилизации наночастиц оксида цинка в этом слое и их участие в образовании прочных адсорбционных слоев полимерных микросфер.

Расположение наночастиц преимущественно на поверхности полимерных микросфер (малинообразная структура) подтверждено методом сканирующей микроскопии [38].

Методом термогравиметрического анализа было определено содержание оксида цинка в поли-

мерных микросферах. Проводили анализ двух образцов – полимерных микросфер, полученных в отсутствие наночастиц оксида цинка и полученных в их присутствии при концентрации оксида цинка, равной 6.6% мас. в расчете на мономер. Метод термогравиметрического анализа позволяет регистрировать изменение массы образца в зависимости от температуры. Содержание оксида цинка в полимерных микросферах составило 6.43% мас., в результате можно предположить, что практически все ПМЧ содержат наночастицы оксида цинка.

Таким образом, используя различные методы гетерофазной полимеризации можно синтезировать полимерные микросферы, содержащие неорганические наночастицы с различной морфологией, с разными диаметрами и различным содержанием неорганического материала в полимере. Такие полимерные микросферы с иммобилизованными неорганическими наночастицами имеют самый широкий спектр применения – от использования их в магнитной сепарации различных технических сред до полимерных суспензий биомедицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грицкова И.А., Жаченков С.В., Левачев С.М., Прокопов Н.И. Влияние структуры адсорбционных слоев на формирование полимерно-мономерных частиц в процессе эмульсионной полимеризации // Пластические массы. 2011. № 6. С. 3–11.
2. Deng Y., Wang L., Yang W., Fu S., Ellassari A. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2003. V. 257. P. 69–78.
3. Kandzia J., Scholz W., Anderson M.J.D., Mueller-Ruchholtz W. Magnetic albumin/protein A immunomicrospheres. I. Preparation, antibody binding capacity and chemical stability // J. Immunol. Methods. 1984. V. 75. P. 31–41.
4. Mueller-Schulte D., Fuess F., De Cuyper M. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. – NY: Plenum Press, 1997. P. 93–107.
5. Hertzog B., Mottl T., Yim D., Mathiowitz E. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. – NY: Plenum Press, 1997. P. 77–92.
6. Safarik I., Safarikova M. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides // BioMagnetic Research and Technology. 2004. 2: 7 <http://www.biomagres.com/content/2/1/7>
7. Krizova J., Spanova A., Rittich B., Horak D. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres for genomic DNA isolation // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1064. P. 247–253.
8. Ma Z., Liu H. Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine // China Particuology. 2007. V. 5. P. 1–10.
9. Wu Y., Guo J., Yang W., Wang C., Fu S. Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres // Polymer. 2006. V. 47. P. 5287–5294.
10. Ugelstad J., Berge A. Process for the preparation of aqueous dispersions of organic material and possible further conversion to a polymer dispersion when the organic material is a polymerizable monomer: пат. № 4530956 US. – Заявка № 06/509464; заявл. 06.07.1983; опублик. 07.23.1985, 23 с.
11. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schemid R., Nilsen T.N., Mork P.C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik O. Preparation and application of new monosized polymer particles // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 87–161.
12. Ugelstad J., Mork P.C., Schmid R., Ellingsen T., Berge A. Preparation and biochemical and biomedical applications of new monosized polymer particles // Polymer Int. 1993. V. 30. P. 157–168.
13. Ugelstad J., Mork P.C., Kaggerud K.H., Ellingsen T., Berge A. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation of emulsions and polymer dispersions // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 13. P. 101–140.
14. Gould S.A.C., Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Manne S., Kelderman G.L., Butt H.-J., Hansma H., Hansma P. K., Maganov S., Cantow H. J. The atomic force microscope: A tool for science and industry // Ultramicroscopy. 1990. V. 33. P. 93–98.
15. Haukanes B.I., Kvam C. Application of magnetic beads in bioassays // Biotechnology. 1993. V. 11. P. 60–63.
16. Tannenbaum R. Thermal decomposition of cobalt carbonyl complexes in viscous media // Inorgan. Chim. Acta. 1994. V. 227. P. 233–240.
17. Tamai H., Sakura H., Hirota Y., Nishiyama F., Yasuda H. Preparation and characteristics of ultrafine metal particles immobilized on fine polymer particles // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. P. 441–449.
18. Lee J., Senna M. Preparation of monodispersed polystyrene microspheres uniformly coated by magnetite via heterogeneous polymerization // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 76–82.
19. Furusawa K., Nagashima K., Anzai C. Synthetic process to control the total size and component distribution of multilayer magnetic composite particles // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. P. 1104–1110.
20. Richrdson J., Hawkins P., Luxton R. The use of coated paramagnetic particles as a physical label in a magneto-immunoassay // Biosensors & Bioelectronics. 2001. V. 16. P. 989–993.
21. Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nano-particles and their intracellular uptake // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 1553–1561.
22. Wang X., Zhang C., Wang X., Gu H. The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 7516–7521.
23. Klokkenburg M., Hilhorst J., Erne B.H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane

- solutions of oleic acid and oleylamine // *Vibrat. Spectroscopy*. 2007. V. 43. P. 243–248.
24. Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 3995–4021.
25. Viota J.L., Gonzales-Caballero F., Duran J.D.G., Delgado A.V. Study of the colloidal stability of concentrated bimodal magnetic fluids // *J. Colloid & Interface Sci.* 2007. V. 309. P. 135–139.
26. Hoffmann D., Landfester K., Antonietti M. Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process // *Magnetohydrodynamics*. 2001. V. 37. P. 217–222.
27. Zheng W., Gao F., Gu H. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content // *J. Magnetism & Magnetic Materials*. 2005. V. 288. P. 403–410.
28. Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E. Magnetic relaxation in fine-particle systems // *Adv. Chem. Phys.* 1997. V. 98. P. 283–494.
29. Ramirez L.P., Landfester K. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 22–31.
30. Wu J.-H., Ko S. P., Liu H.-L., Kim S., Ju J.-S., Kim Y. K. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties // *Materials Lett.* 2007. V. 61. P. 3124–3129.
31. Гервальд А.Ю. Синтез магнитосодержащих полистирольных микросфер: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 119 с.
32. Faridi-Majidi R., Sharifi-Sanjani N. Preparation of magnetic latexes functionalized with chloro-methyl groups via emulsifier-free miniemulsion polymerization // *J. Magnetism & Magnetic Materials*. 2007. V. 31. P. 55–58.
33. Chagnon M.S., Groman E.V., Josephson L., Whitehead R. A. Magnetic particles for use in separations: пат. № 469593 US. – заявл. 13.05.1985; опубл. 22.09.1987, 18 с.
34. Скуркис Ю.О., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А. Формирование композитных частиц на основе магнетита и монодисперсного латекса // В сб.: Структура и динамика молекулярных систем. – М., 2003. Вып. 10. С. 77–80.
35. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Шабсельс Б.М., Иванчев С.С. Влияние кислотно-основного равновесия в процессе безэмульгаторной полимеризации стирола с карбоксил-содержащим инициатором на коллоидные характеристики дисперсной системы // *Коллоидн. журн.* 1997. Т. 59. С. 671–675.
36. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А., Скуркис Ю.О., Иванчев С.С. Моно-дисперсные микросферы на основе сополимеров акролеина // *Журн. прикладн. химии*. 2001. Т. 74. С. 1677–1683.
37. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide fundamentals. Materials and device technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 488 p.
38. Серхачева Н.С. Синтез композитных микросфер на основе полистирола и наночастиц оксида цинка: магистр. дис. – М.: МИТХТ, 2011. 110 с.
39. Dazhi S., Minhao W., Luyi S., Yuntao L., Nobuo M., Hung-Jue S. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // *J. Sol-Gel Technol.* 2007. V. 43. P.237–243.
40. Matei A., Cernica I., Cadar O., Roman C., Schiopu V. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites // *Int. J. Mater Form.* 2008. V. 1. P. 767–770.
41. Hong R., Pan T., Qian J., Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 119. P. 71–81.
42. Hansen F.K., Ofstad E.B., Ugelstad J. Emulsification of styrene with mixtures of anionic emulsifier and long chain fatty alcohols. Emulsion polymerization with initiation in monomer droplets. Theory and practice of emulsion technology // Ed. by Smith. – London: Acad. Press, 1975. P. 13–25.