

ження динаміки молекул циклодекстринів у розчинах ДМФА показали, що модифіковані ЦД при певних умовах можуть бути ефективними комплексоутворюючими агентами щодо ряду йонів металів. Встановлено, що хімічна модифікація вихідних ЦД дозволяє регулювати їх селективну здатність до взаємодії з йонами важких металів. Показано, що за рахунок введення різного типу допоміжних компонентів, наприклад амінопіридину, можна суттєво змінювати властивості розчинів циклодекстринів і таким чином регулювати їх комплексотвірні характеристики до йонів різного типу.

Автори В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча висловлюють подяку УНТЦ (проект № 3643) за підтримку цієї роботи.

РЕЗЮМЕ. С помощью метода квазиупругого рассеяния нейтронов проведены исследования динамики и процессов самодиффузии в растворах модифицированного циклодекстрина в ДМФА. Установлено, что добавление солей тяжелых металлов в данные растворы приводит к уменьшению коэффициента самодиффузии, увеличению времени „оседлой жизни” молекул и коэффициента коллективной диффузии, что свидетельствует о комплексообразовании в таких системах. Показана перспективность использования модифицированных циклодекстринов в качестве комплексообразователей для ионов тяжелых металлов.

SUMMARY. Dynamics properties and self-diffusion of the solution of the modified cyclodextrin in DMFA were studied using quasi-elastic neutron scattering. The

data analysis was shown that the addition of heavy metal salts to the solutions results in decrease of self-diffusion coefficient and increase of residence time collective part in self-diffusion coefficients that can denote on complexes forming in such systems. The results obtained showed the potential ability of modified cyclodextrins as chelating agents for the heavy metal ions.

1. Atwood L., Davies J.E., MacNicol D.D., Vogtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. -Pergamon: Oxford, 1996. -Vol. 3.
2. Rizzarelli E., Vecchio F. // *Coordination Chem. Rev.* -1999. -**188**. -P. 343—347.
3. Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G. // *Polyhedron*. -2002. -**21**. -P. 1531—1538.
4. Wenz G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1994. -**33**. -P. 803—821.
5. Szejtli J. // *J. Mater. Chem.* -1997. -**7**. -P. 575—583.
6. Corradini R., Dossena A., Galaverna G. et al. // *J. Org. Chem.* -1997. -**62**. -P. 6283—6288.
7. Rezas M., Breslow R. // *Tetrahedron Lett.* -1997. -**38**. -P. 5763—5767.
8. Heck R., Marsura A. // *Ibid.* -2003. -**44**. -P. 1533—1536.
9. Cucinotta V., D'Alessandro F., Implingeri G. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* -1996. -**2**. -P. 1785—1789.
10. Matsumoto K., Noguchi Y., Yoshida N. // *Inorg. Chim. Acta.* -1998. -**272**. -P. 162—167.
11. Булавін Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісєнко В.І. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. -Київ: Академперіодика, 2005.
12. Булавін Д.Ф., Василькевич Ф.Ф., Дорош А.К. и др. // *Укр. физ. журн.* -1986. -**31**, № 11. -С. 1703—1707.
13. Булавін Л.А., Клепко В.В., Стрельченко М.Б. // *Доп. НАН України.* -1997. -№ 10. -С. 94—98.
14. Klepko V., Ryabov S., Kercha Yu. et al. // *J. Mol. Liquid.* -2005. -**120**. -P. 67—69.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшла 03.12.2008

УДК 678.7-13:620.168:546.57

О.В. Гресь, Є.В. Лебедев, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКРИЛАТНИХ КОПОЛІМЕРІВ І ЧАСТИНОК СРІБЛА

Отримано композити на основі кополімерів, де одним із комономерів є акрилатний мономер, і частинок срібла різних форм та розмірів. Досліджено процес формування частинок срібла в бінарних системах, де одним із компонентів є система аргентум метакрилат—N,N-диметиламіноетилметакрилат у мольному співвідношенні 1:1; іншим компонентом виступає олігоуретанакрилат або ціаноетилметакрилат, або N-вінілпіролідон з різними масовими співвідношеннями складових бінарної системи. Показано, що кополімери характеризуються вузьким температурним інтервалом склування ΔT_{c1} та ΔT_{c2} ; введення до системи еластомера (олі-

© О.В. Гресь, Є.В. Лебедев, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань, 2009

гоуретанакрилату) приводить до зменшення температурного інтервалу. Досліджено механічні характеристики кополімерів без наповнювача і наповнених сріблом. Електронною мікроскопією встановлено утворення колоїдного срібла, наносрібла сферичної форми, мікрОВОЛОКОН срібла в плівкових композиційних матеріалах у залежності від полярності мономерів протягом різного часу проходження реакції відновлення між органічною сіллю та третинним аміном.

Композиційні матеріали на основі срібла досить інтенсивно вивчаються. Проте існує проблема в розробці раціональних методів створення срібловмісних полімерних композитів з мономерів і відповідних прекурсорів [1, 2]. Проведено невелику кількість досліджень срібловмісних композитів у залежності від умов, способу одержання, властивостей одержаного композиційного матеріалу. Розширення області дослідження таких об'єктів пов'язане із можливістю використання композитів на основі мікро-, нано- та колоїдного срібла в медицині як антибактеріальних, антисептичних матеріалів. У роботі [3] описано метод одержання композитів на основі акрилонітрилу та колоїдного срібла, що володіють антибактеріальними властивостями. Описано також метод одержання антимікробних шарових матеріалів з поліакрилонітрилу [4], що містить біоцидний шар з частинок срібла розміром 5—100 нм. Знаходять своє застосування композиційні бактерицидні покриття товщиною < 10 мкм зі стійкістю до забруднення з наночастинками срібла [5].

Застосування акрилатних мономерів для одержання полімер-срібних композитів пов'язане, насамперед, із доступністю мономерів, перспективністю у використанні даних композитів; отримання технологічних матеріалів.

У даній роботі проводяться дослідження кополімерів з частинками срібла і без них, де одним із комономерів є акрилатний мономер.

Вихідні компоненти, які використовували без очистки, — олігоуретанакрилат, $M_n=7000$ на основі поліоксипропіленгліколю-2002 марки Rokopol D 2002, виробництво Польща (ОУА), толуїдиндізоціанату 80/20, бісомеру НЕМА 2-гідроксигетилметакрилату (2-НЕМА) в мольному співвідношенні компонентів 3:4:2 відповідно; аргентум нітрат (ч.д.а., 99.9 % Aldrich), калій карбонат (ч.д.а.), 1-гідроксициклогексилфенілкетон (фотоініціатор марки Irgacure 184, виробництво фірми CIBA-GEIGY). Очищені перегонкою у вакуумі були: метакрилова кислота, N,N-диметиламіноетилметакрилат ($n_D^{20}=1.4405$), ціаноетилметакрилат (ЦЕМА); вінілпіролідон (ВП). Аргентум метакрилат одержували за методикою [6].

Об'єктами дослідження були: композит на ос-

нові аргентум метакрилату—N,N-диметиламіноетилметакрилату в мольному співвідношенні компонентів 1:1 (К-1); кополімери К-1 з ОУА в співвідношенні компонентів 80:20, 50:50, 20:80 % мас. відповідно (К-1/ОУА); кополімер К-1 з ЦЕМА в співвідношенні компонентів 50:50 % мас. (К-1/ЦЕМА); кополімер К-1 з ВП у співвідношенні компонентів 50:50 % мас. (К-1/ВП).

Отримували полімерний продукт і композит зі сріблом на його основі (К-1) реакцією відновлення солі срібла (аргентум метакрилату) третинним аміном (N,N-диметиламіноетилметакрилатом) у мольному співвідношенні 1:1 в темряві. Одержану реакційну суміш перемішували 5 хв і витримували без перемішування в темряві обраний час: 5 хв, 30 хв, 1 год, 24 год. Завершеність реакції відновлення оцінювали хімічним аналізом за методикою [7]; встановили, що за 1 год реакція проходить на 95—97 %. При цьому реакційна суміш перетворювалась у дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. Отриманий за певний проміжок часу осад срібла фільтрували, промивали етилацетатом, сушили до постійної маси. З фільтрату в вакуумі відганяли етилацетат і отримували ненасичений продукт. Кополімеризацію з ОУА, ЦЕМА та ВП отриманого продукту та дисперсії частинок срібла в органічній фазі проводили під дією ламп Philips TLK 40W105 для УФ-опромінення з інтенсивністю 1.66—1.3 мВт/см² у плоскоскляній кюветі 1—1.5 год (фотоініціатор у кількості 2 % мас).

Теплофізичні властивості кополімерів досліджували методом ДСК на диференційному скануючому калориметрі ДСК-2М зі швидкістю нагріву 2 ± 0.5 град/хв з інтервалом температур $-80 \div +400$ °С, наважки зразків по 0.3 ± 0.03 , відносна похибка дослідження складала 2—3 %. Зважені для дослідження зразки поміщали у вимірювальні комірки, охолоджували калориметр рідким азотом; підключали систему лінійного нагріву і вимірювали залежність теплоємності від температури.

Деформаційні властивості (розривну міцність та відносне видовження) плівкових зразків кополімерів проводили на розривній машині 2166 Р-5 при швидкості деформації 20 мм/хв (ГОСТ 11262-80).

Мікрофотографії частинок срібла в кополімерах отримували на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) JEOL JEM-1230 та скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія).

Властивості даних матеріалів визначаються їхньою будовою. Отримували крихкий полімерний матеріал на основі аргентум метакрилату та N,N-диметиламіноетилметакрилату, тому для покращення механічних властивостей поводити співполімеризацію з іншими мономерами.

Вплив вмісту еластомера (олігоуретанакрилату) на теплофізичні характеристики полімера К-1 з вмістом еластомера 20, 50, 80 % мас. досліджували методом ДСК.

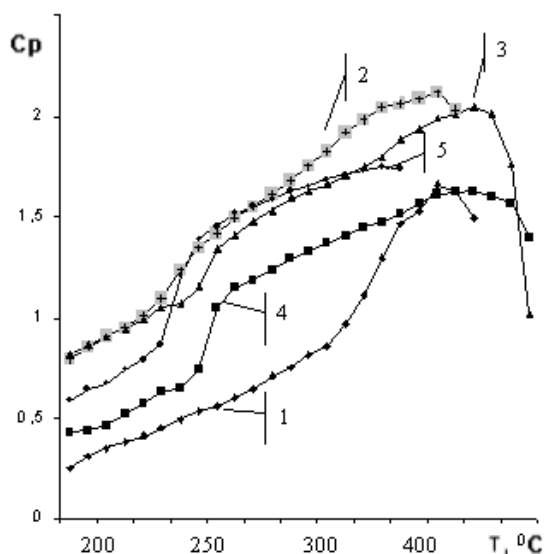


Рис. 1. ДСК-термограми зразків К-1 (1), кополімерів К-1 з олігоуретанакрилатом у масовому співвідношенні 80:20 (2), 50:50 (3), 20:80 (4) відповідно та олігоуретанакрилату (5).

На рис. 1 показані ДСК-термограми зразків — чистого еластомеру, полімеру К-1 і кополімерів з різним співвідношенням жорсткої і еластичної фази. З рисунку видно, що полімерні суміші з співвідношенням еластичної фази 20, 50, 80 % мас. характеризуються наявністю двох температур склування і є гетерогенними. В досліджуваних кополімерних зразках $T_{c1(поч)}$ лежить в області температур 200—217 °С. Температура склування $T_{c2(поч)}$ змінюється скачкоподібно: для концентрацій еластичної фази 20 та 80 % мас. $T_{c2(поч)}$ становить 324 та 314 °С. При концентрації компонентів жорсткої та еластичної фази 50:50 % мас. $T_{c2(поч)}$ зменшується до 273 °С. Кополімери характеризуються вузьким температурним інтервалом склування ΔT_{c1} та ΔT_{c2} . Тому введення до системи аргентум метакрилат—N,N-диметиламіноетилметакрилат (мольне співвідношення 1:1) еластомера приводить до зменшення температурного інтервалу склування.

Розглядаючи механічні характеристики кополімерів, слід зазначити, що фізико-механічні властивості полімерів залежать від їхньої молекулярної будови, а також від присутніх надмолекулярних утворень [8].

Результати дослідження механічних властивостей кополімерів без наповнювача і наповнених сріблом представлені в таблиці.

Полімер К-1 та кополімер К-1/ВП (співвідношення компонентів 50:50 % мас.) — крихкі. Покращення механічних властивостей, зокрема підвищення розривної міцності пліткових кополімерів, зумовлене присутністю нано- та колоїдного срібла у вигляді наповнювача. Як видно із таблиці, найбільше значення розривної міцності досягається при співвідношенні компонентів 50:50 % мас. для кополімеру К-1/ОУА, наповненого наносріблом і становить 110.8 кг/см². Для цього ж

Механічні характеристики кополімерів без наповнювача і з ним

Кополімер	Співвідношення жорсткої та еластичної фази, % мас.	Міцність, σ , кг/см ²		$\epsilon_{відн}$, %		$\epsilon_{зал}$, %
		без наповнювача	з наповнювачем	без наповнювача	з наповнювачем	
К-1/ОУА	80:20	66.7	95.2	40	15	0
	50:50	45.0	110.8	0	95	0
	20:80	20.0	31.3	350	200	0
	0:100	20.0	—	180	—	10
К-1/ЦЕМА	50:50	25.0	40.0	35	15	0

кополімеру без наповнювача найбільше значення розривної міцності спостерігається при співвідношенні концентрацій компонентів 80:20 % мас., де еластична фаза становить 20 % мас. Із наведених даних залежність відносного видовження від вмісту еластомера носить лінійний характер лише в ділянці концентрації еластомера 20—80 % мас. для кополімера К-1/ОУА. Погіршення відносного видовження для кополімерів з наповнювачем пов'язане із присутніми наночастинками срібла в утвореному композиті. Кополімеризація даних мономерів дозволяє корегувати потрібні параметри для одержання матеріалів із заданими механічними характеристиками, використовуючи визначене співвідношення компонентів.

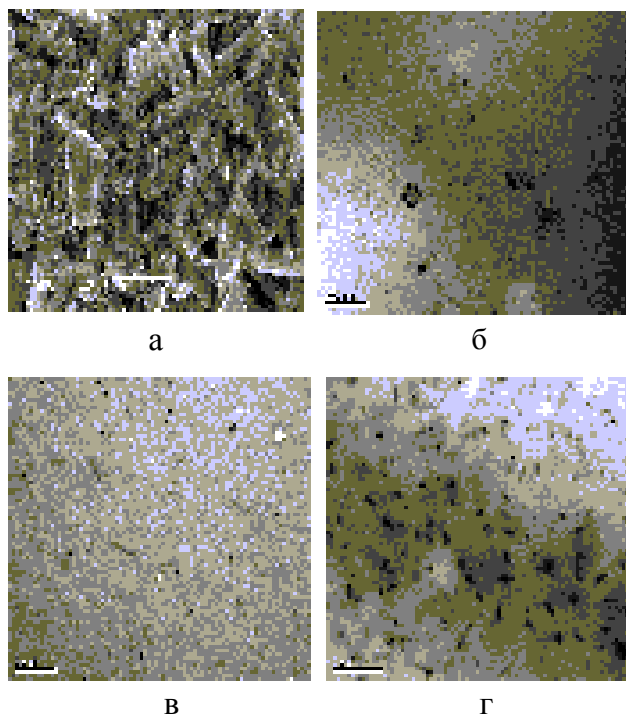


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ полімерного композиційного матеріалу К-1 (а) та ТЕМ кополімера К-1/ОУА з концентрацією компонентів 80:20 % мас. у різний час проходження реакції: 15 хв (б); 0.5 год (в); 1 год (г).

Дослідження будови та форми частинок срібла в одержаних матеріалах електронною мікроскопією показали, що в композиті К-1 частинки срібла у вигляді мікрОВОлокна рівномірно розподілені в матриці полімера. На рис. 2, а показано зображення СЕМ для частинок металічного сріб-

ла в композиті; середні розміри довжини та діаметра волокон становлять 10.0 та 1.2 мкм відповідно.

Для кополімера К-1/ОУА при співвідношенні компонентів 80:20 % мас. спостерігається утворення сферичних частинок металічного срібла. На рис. 2 показані мікрофотографії для К-1/ОУА, отримані за різний час проходження реакції відновлення. Як видно із зображень ТЕМ, на стадії проходження реакції протягом 15 хв (рис. 2, б) відбувається утворення колоїдних частинок та невеликої кількості наночастинок сферичної форми діаметром менше 10 нм. З часом проходження реакції 0.5 год кількість сферичних наночастинок срібла зростає практично вдвічі і з'являються частинки волоконної форми з середніми розмірами довжини ~0.1—0.2 мкм та діаметра ~20 нм (рис. 2, в). Після 1 год проходження реакції відновлення спостерігається суміш сферичних частинок діаметром 10—20 нм, короткого волокна з середньою довжиною 0.3 мкм та діаметра 20—30 нм (рис. 2, г); після 24 год — не відбувається змін у морфології частинок, система стабілізується.

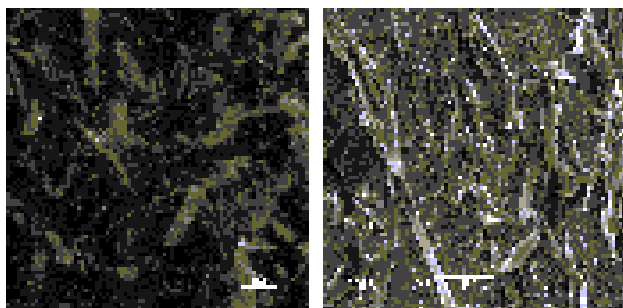
Тому можна зробити висновок, що час закінчення реакції становить 1 год, в результаті утворюється стабільна дисперсія суміші частинок колоїдного срібла, сферичних та волоконних наночастинок срібла в органічній фазі.

При збільшенні концентрації олігоуретанакрилату в системі К-1/ОУА спостерігаються лише колоїдні частинки та наночастинки срібла сферичної форми.

З концентрацією олігоуретанакрилату 50 % мас. діаметр сферичних частинок лежить в межах 20—30 нм, деякі з цих частинок агломеруються, однак основна частина рівномірно розподілена в матриці кополімера. Зі зменшенням концентрації срібла в композиті спостерігаються дрібні сферичні частинки з діаметром 5—20 нм, рівномірно розподілені в матриці та значна кількість колоїдного срібла.

При проведенні реакції кополімеризації К-1 з такими комономерами, як ціаноетилметакрилат та N-вінілпіролідон у співвідношенні компонентів 50:50 % мас. в матриці кополімерів утворюються лише мікрОВОлокна. На рис. 3 показані мікрОВОлокна срібла, сформовані при кополімеризації К-1 з ЦЕМА та ВП.

При зміні полярності середовища у випадку кополімера К-1/ЦЕМА середні розміри довжини і діаметра мікрОВОлокна становлять 8.5 та 3.0 мкм відповідно, утворюються товсті, короткі волок-



а б

Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ кополімерів К-1/ЦЕМА (а), К-1/ВП (б).

на (рис. 3, а). При виборі N-вінілпіролідону як мономера при реакції кополімеризації відбувається формування тонких мікрОВОЛОКОН з середніми розмірами довжини та діаметра 30 та 2—5 мкм відповідно (рис. 3, б).

Одержано кополімерні композиційні матеріали з частинками срібла різних форм та розмірів. Досліджено процес формування частинок срібла в бінарних системах у залежності від полярності середовища та часу проходження реакції відновлення між органічною сіллю та третинним аміном; механічні характеристики полімерних продуктів. Методом електронної мікроскопії встановлено утворення колоїдного, наносрібла сферичної форми та мікрОВОЛОКОН срібла (при виборі полярного мономерного середовища) в різний час перебігу реакції відновлення.

РЕЗЮМЕ. Получены композиты на основе сополимеров, где одним из сомономеров выступает акрилатный мономер, и частиц серебра различных форм и размеров. Исследован процесс формирования частиц серебра в бинарных системах, где один из компонентов — система метакрилат серебра—N,N-диметиламиноэтилметакрилат в мольном соотношении 1:1; другой — олигоуретанакрилат или цианоэтилметакрилат или N-винилпирролидон с разными массовыми соотношениями составляющих бинарной системы. Показано, что сополи-

меры характеризуются узким температурным интервалом стеклования ΔT_{c1} и ΔT_{c2} ; введение в систему эластомера (олигоуретанакрилата) приводит к уменьшению температурного интервала. Исследованы механические характеристики сополимеров без наполнителя и наполненных серебром. Электронной микроскопией определено образование коллоидного, наносеребра сферической формы, микрОВОЛОКОН серебра в пленочных композиционных материалах в зависимости от полярности мономеров на протяжении разного времени прохождения реакции восстановления между органической солью и третичным амином.

SUMMARY. The composites on a basis of copolymers, where by one of comonomers acts acrylic monomer and particles of silver of the various forms and sizes, is received. The process forming particles of silver in binary systems is investigated, where one of components is system of silver methacrylate—N,N-dimethylaminoethylmethacrylate; by another — oligouretananacrylic either cyanoethylmethacrylate or N-vinylpyrrolidone with different ratio mass making binary system. Is shown, what copolymers characterize by a narrow temperature interval of vitrification ΔT_{c1} and ΔT_{c2} ; the introduction in system oligouretananacrylic is results to decrease of a temperature interval. The mechanical characteristics of copolymers without filler and filled by silver are investigated. By the method of electronic microscopy the formation of colloid, nanosilver of the spherical form, microfibrils of silver in film composite materials is determined depending on polarity of monomers during different time of passage of reaction of restoration between organic salt and tertiary amine.

1. Ramos J., Millan A., Palacio F. // Polymer. -2004. -**41**. -P. 8461.
2. Zhongping Zang, Lide Zang, Shixing Wang et al. // Ibid. -2004. -**42**. -P. 8315—8318.
3. Kim Jin-Woong, Lee Jung-eun, Kim Su-Jin et al. // Ibid. -2004. -**45**. -P. 4741—4747.
4. Заявка 103537562, Германия. -Опубл. 30.06.2005.
5. Заявка 10341445.2, Германия. -Опубл. 07.04.2005.
6. Синтезы органических препаратов / Под. ред. Б.А. Казанского. Сб. 4. -М.: Изд-во иностр. лит.,1953.
7. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. - М.: Химия, 1975.
8. Nielsen L.E. // J. Appl. Polymer Sci. -1996. -**10**, J. Sfe 1. -P. 97—103.