

УДК 678.01:547.458

Синтез, структура та сенсорні характеристики циклодекстринвмісних полімерів

С.І. Сінельников¹, С.В. Рябов¹, І.В. Бабич¹, Ю.Ю. Керча¹, І.А. Кошець², З.І. Казанцева², Т.В. Козлова²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут фізики напівпровідників НАН України
45, просп. Науки, Київ, 03028, Україна

Синтезовано уретановмісні полімери на основі циклодекстрину та досліджено їхні сенсорні властивості щодо детекції ряду парів органічних забруднювачів, що можуть перебувати у повітрі. Наношари таких полімерів можуть бути використані при створенні елементів сенсорних систем для моніторингу навколишнього середовища.

Ключові слова: β -циклодекстрин, полімери на основі циклодекстрину, сенсори, детекція парів шкідливих органічних речовин.

Вступ.

Розробка та синтез полімерів (кополімерів) з використанням природних сполук, зокрема циклодекстринів (ЦД), та створення і вивчення комплексів включення на основі цих об'єктів є перспективним напрямом досліджень в хімії високомолекулярних сполук.

Поряд з тим, що ЦД здатні утворювати комплекси включення типу „гість – хазяїн” у водному середовищі з великою кількістю органічних сполук [1, 2], вони можуть бути також хімічно модифіковані різними групами, і зокрема, після їх хімічного зшивання біфункціональними агентами (зшивання нативних ЦД призводить до того, що вони втрачають здатність розчинятися у воді) утворюються олігомери та полімери різноманітної будови [3].

Такі системи можуть не тільки включати у порожнини ЦД молекули „гостей”, а також утримувати субстрат власне полімерною сіткою, утвореною макроциклами ЦД, що робить їх вельми цікавими об'єктами супрамолекулярної хімії і представляють практичний інтерес при створенні сорбентів для видалення органічних забруднювачів з водного середовища, систем з контрольованим виходом ліків, каталізаторів [4–10] і сенсорів [11, 12].

У нашій попередній роботі вивчено сенсорні характеристики ЦД, зшитих хлоридом тримелітового ангідриду [13].

Метою цієї роботи був синтез уретановмісних полімерів на основі ЦД і дослідження їх здатності щодо детекції парів органічних забруднювачів, що можуть перебувати у повітрі. Наношари таких полімерів можуть бути використані при створенні елементів

сенсорних систем для моніторингу навколишнього середовища.

Експериментальна частина.

При проведенні експериментальної роботи використовували такі реагенти:

β -циклодекстрин (β -ЦД) ($T_{\text{розкладу}} \sim 290\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$) фірми Cyclolab R&D Lab. Ltd. використовували без попереднього очищення.

Поліетиленгліколь (ПЕГ) ММ 4000 та 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) фірми Fluka використовували без подальшого очищення.

Розчинники ДМФА та ацетон сушили, а потім переганяли згідно зі стандартними методиками.

Спочатку був синтезований ізоціанатний форполімер (ІФП) на основі ПЕГ-4000 і 2,4-ТДІ за мольних співвідношень компонентів 1:2.

До 1 ммоль ПЕГ-4000 (4 г) за температури 50 °С, при перемішуванні, швидко додавали 2,4-ТДІ, витримували 30 хв., температуру збільшували до 70 °С і перемішували ще близько години. Хід реакції контролювали за конверсією NCO-груп. Експериментальні та теоретичні значення NCO-груп не відрізнялись більше ніж на 10 %.

Синтез полімерів на основі β -ЦД та ІФП здійснювали за такою загальною методикою:

До розчину β -ЦД 1 г (0,88 М) у 8 мл ДМФА, при інтенсивному перемішуванні, додавали 50 %-вий розчин ІФП в ацетоні, за мольного співвідношення компонентів від 1,0:0,5 до 1,0:6,0 (зразки R1–R6, таблиця).

Реакцію проводили в атмосфері азоту за температури 70 °С протягом 24 год. Кінець реакції визначали за ІЧ-спектрами. Продукт реакції висаджували та

Таблиця. Молекулярні маси синтезованих полімерів

№ зразка	Склад зразків	Співвідношення компонентів (β -ЦД : ІФП) у молях	M_w	M_n	M_w/M_n
R1	β -ЦД : ІФП (ІФП на основі ПЕГ-4000 : 2,4 ТДІ=1:2)	1,0 : 0,5	3200	2500	1,27
R2	β -ЦД : ІФП	1,0 : 1,0	5100	4350	1,17
R3	β -ЦД : ІФП	1,0 : 2,0	6200	4700	1,32
R4	β -ЦД : ІФП	1,0 : 4,0	8000	3700	2,16
R5	β -ЦД : ІФП	1,0 : 5,0	11300	6000	2,16
R6	β -ЦД : ІФП	1,0 : 6,0	12600	7200	1,75
P-1	ПЕГ-4000 : 2,4-ТДІ	1,0 : 0,9	40500	38700	1,05

промивали ацетоном на фільтрі Шота. Після висушування до постійної ваги, полімери розчиняли у воді, за вагового співвідношення полімер:вода, рівного 1:3 та висаджували ацетоном. Осад промивали та висушували до постійної ваги. Вихід полімеру становив 80 %. Схема синтезу наведена на рис. 1.

Також був проведений синтез полімеру порівняння P-1:

До розчину ПЕГ-4000 2 г (0,5 ммоль) у 5 мл ацетону, при інтенсивному перемішуванні, додавали 2,4-ТДІ за мольного співвідношення компонентів 1,0:0,9. Реакцію проводили в атмосфері азоту за температури 70 °С протягом 48 год. Кінець реакції визначали за ІЧ-спектрами. Розчинник видаляли, зразки висушували до постійної ваги. Вихід полімеру становив 99 %.

За даними ІЧ-спектроскопії в спектрі ІФП на основі олігоетиленгліколю з ММ 4000 і 2,4-ТДІ чітко фіксуються смуги поглинання, що характеризують коливання уретанового фрагмента ($\nu_{C=O} = 1726 \text{ см}^{-1}$,

$\delta_{NH} = 1538 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O} = 1240 \text{ см}^{-1}$). $\nu_{N=C=O}$ кінцевих груп становить 2280 см^{-1} . Ця смуга зникає при взаємодії NCO-груп з OH-групами β -ЦД і в спектрі з'являються смуги поглинання в області $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерні для коливання ν_{C-O} глюкозидного кільця і глюкозидного містка β -ЦД ($\nu = 1035 \text{ см}^{-1}$). Інші смуги, характерні для β -ЦД, накладаються на ν_{C-O-C} олігоетиленгліколю.

Полімери охарактеризували також за допомогою ексклюзійної рідинної хроматографії.

Дослідження аморфно-кристалічної структури зразків методом ширококутової рентгенографії.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм (рис. 2) синтезованих зразків полімерів встановлено, що прояв аморфно-кристалічної структури β -ЦД відсутній, коли в складі полімерів його мольна частка становить 0,33 і 0,14 (криві 4, 5), тоді як аморфно-кристалічна структура ПЕГ у складі ІФП практично ідентична структурі вихідного ПЕГ

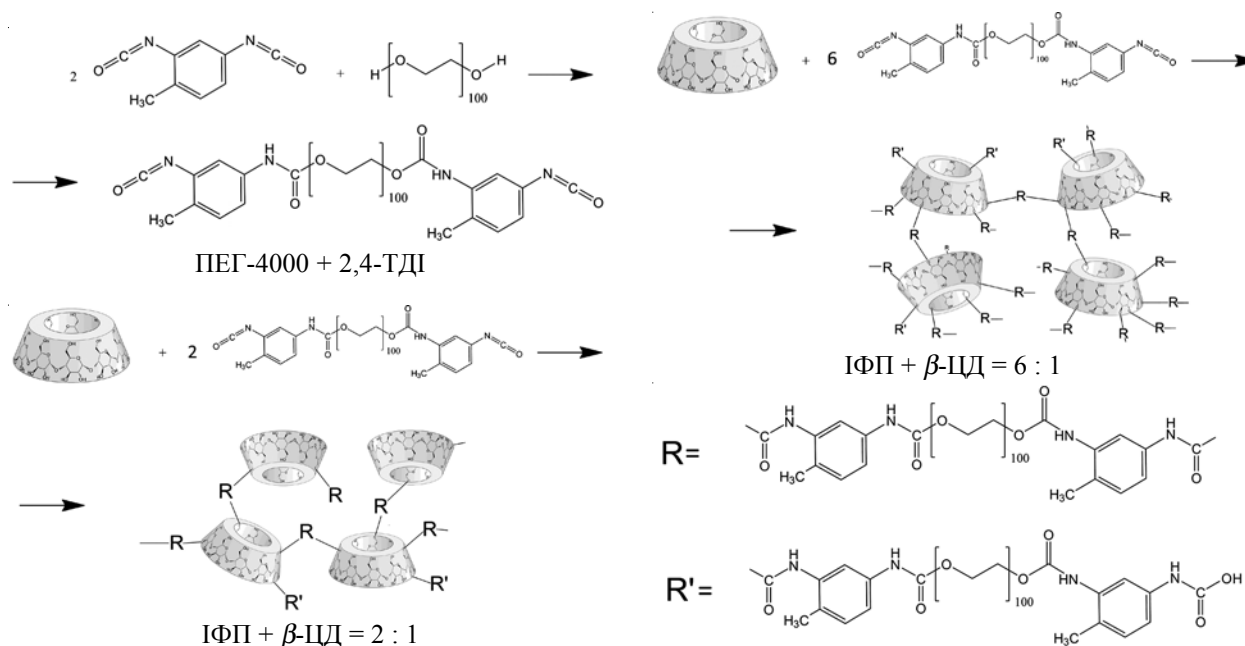


Рис. 1. Схема синтезу циклодекстринвмісних полімерів за різних мольних співвідношень ІФП – β -ЦД

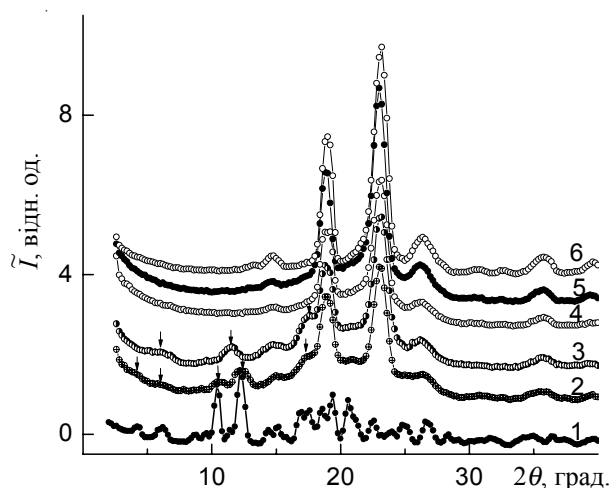


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми β -ЦД (1) та його кополімерів з ІФП (на основі ПЕГ-4000 та 2,4-ТДІ), в складі яких мольна частка β -ЦД становить: 0,67 (2); 0,50 (3); 0,33 (4) і 0,14 (5), а також вихідний ПЕГ-4000 (6)

(крива 6). На це, зокрема, вказує прояв основних за інтенсивністю дифракційних максимумів за $2\theta_m$, рівної 18,9; 23,0 та 26,3°, які наявні на дифрактограмі нативного ПЕГ-4000. Разом з тим, за еквімольного співвідношення β -ЦД і ІФП у складі полімеру на його дифрактограмі мають прояв також мультиплетні максимуми за $2\theta_m$, рівної 6,0; 11,5 і 17,6° (вказані стрілкою). При зростанні мольної частки β -ЦД до 0,67 у складі полімерів перші два мультиплетні максимуми (за $2\theta_m$, рівної 6,0 і 11,5°) виявляють дублетне розщеплення на синглетні максимуми (вказані стрілкою) із кутовим положенням ($2\theta_m$), аналогічним із положенням відповідних синглетних максимумів на дифрактограмі β -ЦД (криві 1, 2). Звертає на себе увагу те, що мультиплетний максимум, що мав прояв за $2\theta_m$, рівної 17,6° на дифрактограмі полімеру із еквімольним співвідношенням β -ЦД і ІФП, на дифрактограмі зразка із мольною часткою β -ЦД, рівною 0,67, зміщується до кутового положення 17,4°, тобто до положення, де проявляються дублетно розщеплені дифракційні максимуми на дифрактограмі вихідного β -ЦД (криві 1–3). Отже, в результаті проведення рентгенографічних досліджень аморфно-кристалічної структури полімерів, синтезованих на основі β -ЦД і ІФП, було встановлено, що максимальний взаємний вплив компонентів (особливо за рахунок міжмолекулярних Н-зв'язків) реалізується за їх еквімольного співвідношення у складі полімеру. При відхиленні концентрації компонентів від еквімольного співвідношення на дифрактограмах полімерів є прояв аморфно-кристалічної структури β -ЦД і ПЕГ у складі ІФП. Враховуючи те, що як β -ЦД і ІФП, так і полімери мають аморфно-кристалічну структуру, подальше дослідження мікрогетерогенної структури цих полімерів



Рис. 3. Структурна схема хемосенсорної системи на основі КМ

буде малоінформативним.

Дослідження сенсорних характеристик синтезованих полімерів.

Сенсорні характеристики вивчали з використанням методу кварцового мікробалансу (КМ), який оснований на зміні частоти коливань кварцового резонатора при зміні маси, “завантаженої” на поверхні кварцу. Залежність між зміною частоти коливань кварцу (f) та маси (m), адсорбованої на його поверхні, описується співвідношенням Зауєрбрера [13]:

$$\Delta f \approx -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m, \quad (1)$$

де: f_0 – фундаментальна частота кварцу; ρ_q – густина кварцу; μ_q – модуль пружності кварцу; A – площа ефективної поверхні. Тобто для стандартного радіотехнічного кварцового резонатора (АТ-зріз, 10МГц фундаментальна частота, 4 мм переріз ефективної поверхні), якщо підставити значення $\rho_q = 2,65 \text{ г/см}^3$ та $\mu_q = 2,95 \cdot 10^{11} \text{ г/(см} \cdot \text{с}^2)$, то $\Delta m \approx -k\Delta f$, де $k=0,55 \text{ нг/Гц}$. Тобто чутливість методу досить висока, що робить його застосування досить поширеним у різних галузях науки та техніки, зокрема, в сенсоріці [14, 15]. Співвідношення Зауєрбрера виконується до 1 %-ого зсуву частоти відносно фундаментальної частоти, чутлива плівка має бути тонкою та щільною, досліджуване середовище не має бути в'язким.

Дослідження сенсорних властивостей вищезазначених чутливих матеріалів проводили із застосуванням сенсорної системи (в цьому разі одноканальної) із усім необхідним набором обладнання (газова камера, газопостачальна система, система очищення, електронні плати вимірювання частоти, інтерфейса з ПК, генераторів для збудження кварцових резонаторів та ін.). Структурна схема системи подана на рис. 3.

Ця система, а також програмне забезпечення керування експериментом були розроблені в ІФП НАН України [16]. Необхідна концентрація аналіту задавалася за допомогою генератора газових сумішей (ГГС), побудованого на принципі дифузійної труби [17].

Чутливі плівки на поверхню кварцового резонатора наносили методом накапування розчину молекул-рецепторів у відповідному розчиннику із наступним центрифугуванням (спін-коутінг). Товщину нанесеного полімерного шару вимірювали методом еліпсометрії. Середня товщина шару становила 150–170 нм, що відповідало зсуву частоти коливань кварцового резонатора 6000–7000 Гц. Після нанесення сенсор висушували в потоці сухого повітря для видалення

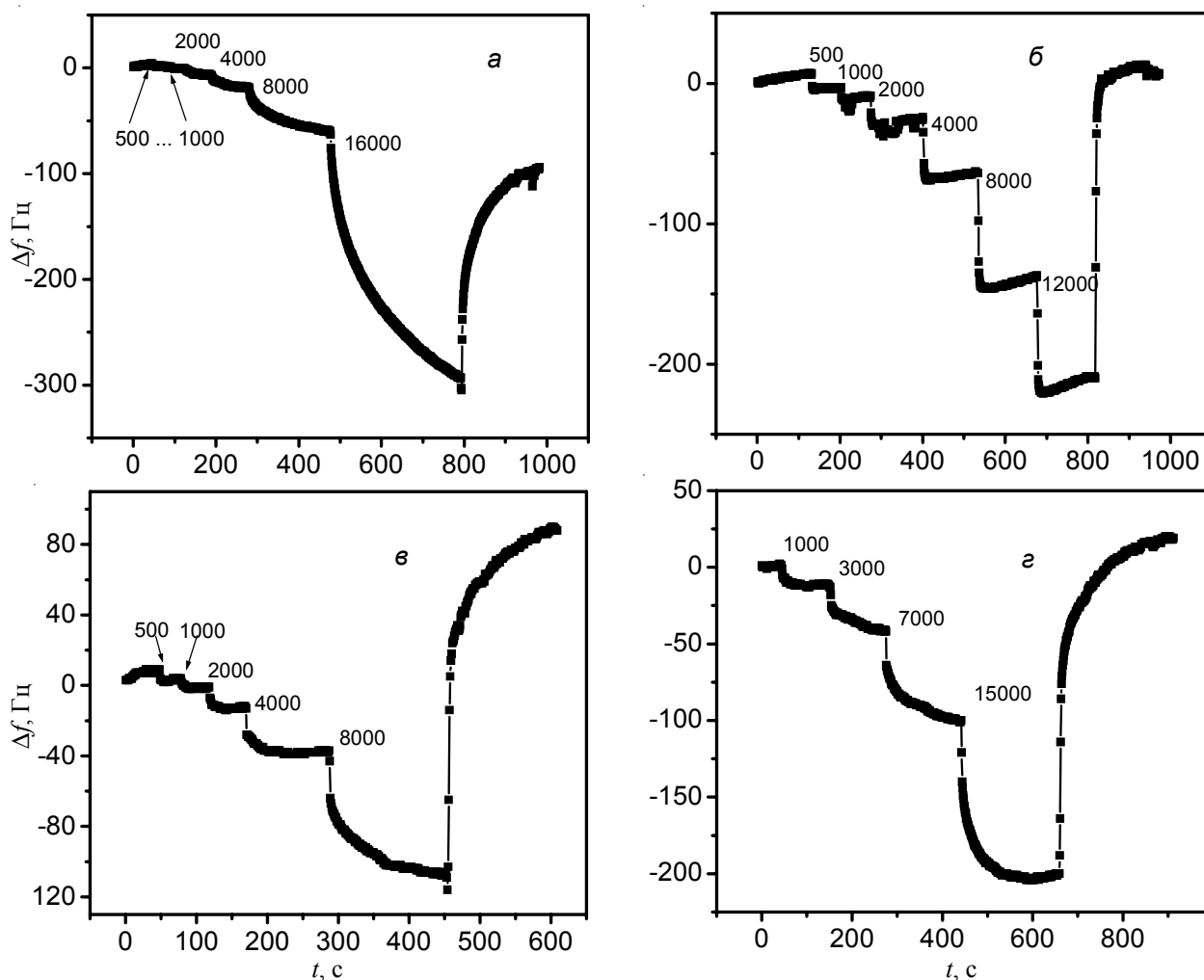


Рис. 4. Кінетика відгуків сенсора з чутливим шаром R1 на інжекцію парів бензолу (а), амоніаку (б), хлороформу (в) та етанолу (г). Числами позначені концентрації аналітів у ppm

залишків парів розчинників.

Дослідження кінетики адсорбції парів різних аналітів.

Кінетика відгуку сенсора з чутливим шаром полімеру R1 на інжекцію парів толуолу та бензолу в робочу камеру мала затягнутий вигляд з доволі повільним наростанням сигналу (рис. 4). Для деяких значень концентрації аналітів (8000–10000 ppm і більше) навіть не було змоги дочекатися виходу кривої на поличку в прийнятні часові проміжки. Для інших аналітів (а саме, спирти, хлороформ) відгук теж був затягнутий, але набагато менше, ніж для ароматичних сполук (рис. 4). Зовсім іншу форму кінетичної залежності спостерігали на інжекцію парів амоніаку в камеру (рис. 4). Реакція сенсора швидка, майже миттєва. Для високих концентрацій є ледь помітний максимум. Причини таких відмінностей в кінетиці відгуків сенсора з погляду газодинамічних характеристик системи детально розглянуті в [18].

У випадку сенсора з чутливим шаром зразка R2 «затягнутість» кінетики на пари ароматичних сполук

стає менш виразною, ніж для R1 і практично зовсім зникає для парів спиртів (рис. 5). Починаючи із зразка R3 кінетика відгуків сенсорів на всі аналіти була приблизно однаково швидкою – без „повільного” відрізка.

Дослідження кінетики відгуків сенсорів з чутливими шарами різної товщини (для зразків R2 та R4) не виявило помітних змін у кінетиці із зростанням товщини плівки. Лінійно зростала тільки величина відгуку. Тобто можна відзначити, що дифузія аналіту у плівку відбувалася практично миттєво (принаймні за умов експерименту – час відліку 1 с), а отже вищезазначена затягнутість кінетики однозначно може бути пов'язана з фізико-хімічними процесами системи „аналіт – молекула-рецептор”.

Серед можливих механізмів взаємодії ароматичних сполук (бензол, толуол) з полімерами R1 та R2 домінуючим є так званий «гідрофобний ефект» і диполь-дипольні взаємодії (типу Ван-дер-Ваальса), які виникають, коли аналіт розташований усередині порожнини ЦД, що призводить до затягнутої кінетики

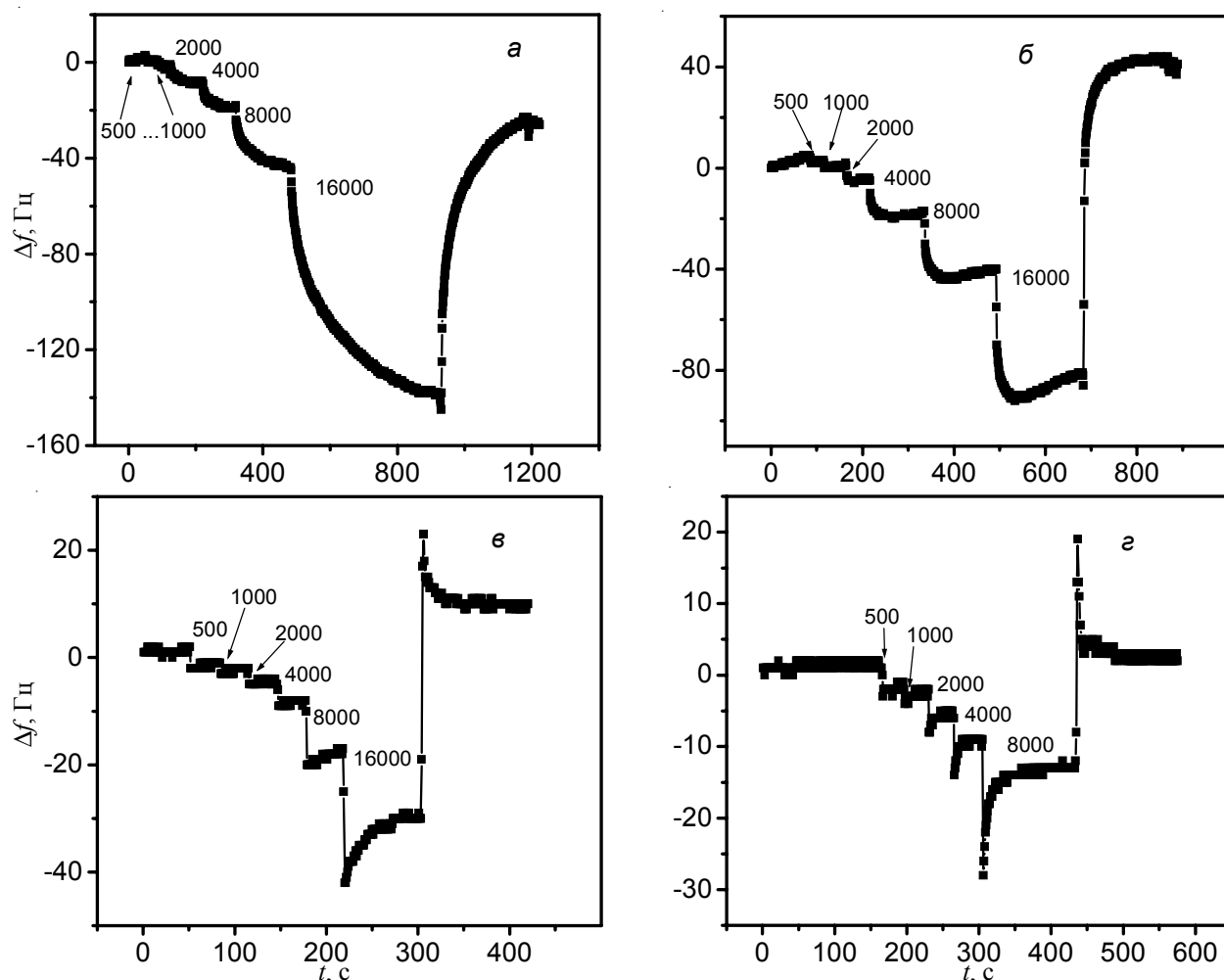


Рис. 5. Кінетика відгуків сенсора з чутливим шаром $R2$ на інжекцію парів бензолу (a) та етанолу ($б$), а також сенсора з чутливим шаром $R6$ на пари ацетонітрилу ($в$) та амоніаку ($г$). Числами позначені концентрації аналітів у ppm

відгуку сенсора.

Для спиртів «затягнутість» кінетики може бути пояснена іншим механізмом, а саме «поверхневою» взаємодією гідроксилів спирту з ОН-групами ЦД з утворенням, головним чином, водневих зв'язків. Швидкий відгук сенсорів $R1$ і $R2$ на амоніак визначається тими ж причинами, але більш сильною взаємодією атома азоту (його неподілена пара електронів) з гідроксилами.

Можна константувати також і зникнення повільної частини кінетичної кривої для ароматики, починаючи зі зразка $R3$. Цікаву поведінку сенсора з чутливим шаром $R6$ (рис. 5) спостерігали щодо таких аналітів як ацетонітрил, спирти та амоніак.

Відгук сенсора був практично миттєвий до максимуму, а потім спад сигналу (ріст частоти) до деякого сталого значення. Як уже зазначалося, детально така поведінка сенсора розглянута в [18], але тут відзначимо, що $R6$ має «швидкі» адсорбційні центри (власне, функціональні групи) з невеликою теплоотою

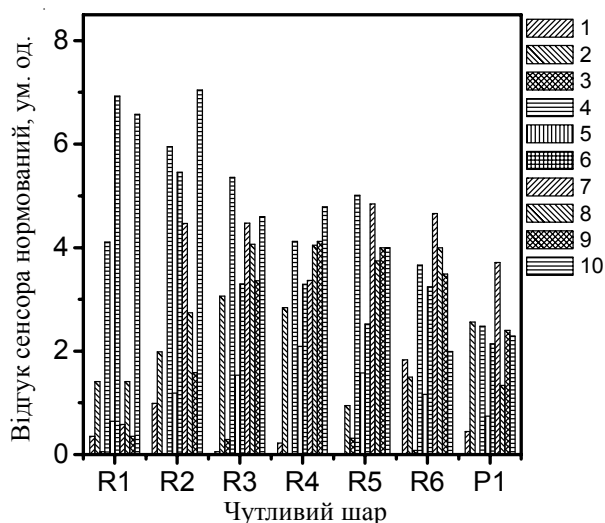


Рис. 6. Нормовані відгуки сенсорів з чутливими шарами $R1$ – $R6$ і $P1$ на інжекцію 3000 ppm відповідних аналітів: 1 – ацетон; 2 – ацетонітрил; 3 – гексан; 4 – хлороформ; 5 – метанол; 6 – етанол; 7 – толуол; 8 – бензол; 9 – бутилацетат і 10 – амоніак. Відгуки сенсорів на 3000 ppm нормувалися таким чином: $(\Delta f / \Delta f_{\text{film}}) \times 1000$. Тут Δf – відгук сенсора, Δf_{film} – «товщина» півки, виражена в Гц

адсорбції ($\sim kT$ кімнатна), про що свідчить подальша після максимуму десорбція аналіту за умов замкненого об'єму непротічної камери.

При аналізі всієї групи аналітів, використаних в експерименті, можна відмітити, що: найбільші відгуки спостерігаються для хлороформу, етанолу та амоніаку (рис. 6) при використанні зразків R1 і R2, особливо це помітно при їх порівнянні із модельним зразком P1 (у складі якого відсутній ЦД). Дуже «слабкі» відгуки спостерігали для таких аналітів як ацетон і гексан.

Спад величини відгуків для полімерів R3–R6 щодо всіх аналітів можна пояснити поступовим зменшенням вмісту ЦД у полімерній матриці. У той же час у

зразках R3–R6 збільшується кількість уретанових груп, які також утворюють водневі зв'язки з функційними групами аналітів, тому і вони проявляють достатню сенсорну «активність».

Отже, при вивченні сенсорних властивостей синтезованих зразків встановлено, що циклодекстринові полімери на основі ІФП і β -ЦД у вигляді плівок, нанесених на кварцову поверхню, чутливі до наявності парів ряду легких органічних молекул (хлорорганічних, ароматичних сполук, кетонів, аліфатичних спиртів тощо) в навколишньому середовищі. Показано, що ці матеріали можуть знайти застосування як елементи сенсорних систем для детекції вищезазначених органічних легких молекул.

Література

1. Szejtli J. // Pure Appl. Chem. - 2004. - 76, No. 10.- P. 1825–1845.
2. Dodziuk H. Cyclodextrins and Their Complexes. Chemistry, Analytical Methods, Applications / Edited by Helena Dodziuk. - Wiley-WCH Verlag GmbH, 2006. - 489 p.
3. Crini G., Morcellet M. // J. Separation. Sci. – 2002.- 25.- P. 789-813.
4. Li F., Sun X., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci.- 2007.- Vol.105.- P. 3418-3425.
5. Loftsson T., Brewster M., Masson Mar // Am. J. Drug. Deliv. (Review article).- 2004.- 2, № 4.- P. 11.
6. Crini G. // Bioresource Technology.- 2003.- 90, Issue 2. - P. 193-198.
7. Allabashi R., Arkas M., Hürmann G. // Water Research.- 2007.- 41, № 2.- P. 476-486.
8. Romo A., Pecas F.J., Isasi J.R. // J. of Colloid and Interface Sci.- 2004.- 279, 1.- P. 55-60.
9. Romo A., Pecas F.J., Isasi J.R. // Reactive and Functional Polymers.- 2008.- 68. - P. 406-413.
10. Zhu X., Wu M., Gu Y. // Talanta.- 2009.- 78, 2. – P. 565-569.
11. Jiun-Feng Ju, Mei-Jywan Syu, His-Sheng Teng // Sensors and Actuators B: Chemical.- 2008.- 132, Issue 1.- P. 319-326.
12. Ferancova A., Korgova E., Buzinkaiova T. et al // Analytica Chimica Acta.- 2001.- 447, No. 1-2. - P. 47-54.
13. Рябов С.В., Сінельніков С.І., Осташко В.В., Кошець І.А., Казанцева З.І., Козлова Т.В. // Полімер. журн. - 2011. - 33, № 3. - С. 257-260.
14. Sauerbrey G. // Z. Physik. -1959. - 155. - P. 206-222.
15. King W.H. // Anal.Chem. – 1964. – V. 36. - P. 1735.
16. Fu Y., Finklea H.O. // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75. – P. 5387–5393.
17. Кошець І. А., Казанцева З.І., Кальченко В.І, Бєляєв О.Є., Ширшов Ю.М. // Праці конференції-звіту “Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій”, 2-3 лютого 2005. - С. 50. або Ширшов Ю.М., Кошець І.А., Копылов О.Н. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.– 2002. - N 37. - С.153-168.
18. McKelvey J.M., Hoelscher H.E. // Anal. Chem.-1957. - 29, No. 1. - P. 123-124.
19. Kalchenko V.I., Koshets I.A., Matsas E.P., Kopylov O.N., Solovyov A., Kazantseva Z.I., Shirshov Yu.M. // Mater. Sci.- 2002. - 20, No. 3. - P. 73-88.

Надійшла до редакції 10 вересня 2012 р.

Синтез, структура и сенсорные характеристики циклодекстринсодержащих полимеров

С.И. Синельников¹, С.В. Рябов¹, И.В. Бабич¹, Ю.Ю. Керча¹, И.А. Кошец², З.И. Казанцева², Т.В. Козлова²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт физики полупроводников НАН Украины

45, просп. Науки, Киев, 03028, Украина

Синтезированы уретансодержащие полимеры на основе циклодекстрина и исследованы их сенсорные свойства относительно детекции ряда паров органических вредных соединений, которые могут находиться в воздухе. Наношары таких полимеров могут быть использованы при создании элементов сенсорных систем для мониторинга окружающей среды.

Ключові слова: β -циклодекстрин, полімери на основі циклодекстрина, сенсори, детекція парів шкідливих органічних сполук.

Synthesis, structure and sensor characteristics of the cyclodextrin based polymers

S.I. Sinelnikov¹, S.V. Riabov¹, I.V. Babych¹, Yu.Yu. Kercha¹, I.A. Koshets², Z.I. Kazantseva², T. V. Kozlova²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine

45, pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine

Cyclodextrin based urethane-containing polymers are synthesized and their sensor properties towards a range of organic vapors (pollutants) being possible presented in the air are studied. Nanolayers of such type polymers could be applied for development of the sensor systems for environment monitoring.

Keywords: β -cyclodextrin, cyclodextrin based polymers, sensors, detection of hazardous vapors and pollutants.