

О. О. Кудіна, О. Г. Будішевська, А. С. Воронов, А. М. Когут,  
С. А. Воронов

## Амфифільні гребінчасті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)*

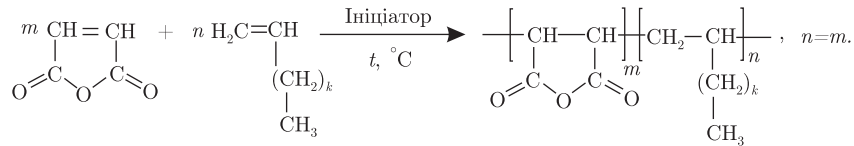
*Через полімераналогічні перетворення кополімерів малеїнового ангідриду синтезовано амфифільні гребінчасті кополімери, які містять у бокових відгалуженнях регульовану кількість поліметиленових та поліоксіетиленових фрагментів. Нові кополімери розчиняються як у полярному, так і в неполярному середовищах та солюбілізують олеофільний барвник у водному середовищі, а водорозчинний у бензолному. В розчинах вони утворюють агрегати, що можуть слугувати як нанореактори для отримання наночастинок срібла.*

В останні роки зростає інтерес до полімерів, які містять основний лінійний макроланцюг, оточений густою оболонкою бокових відгалужень [1–4]. Такі макромолекули віднесено до циліндричних гребінчастих полімерів [1]. Структура цих полімерів визначається природою як основного макроланцюга, так і бокових відгалужень. При цьому густина прищеплення (закріплення) бокових відгалужень впливає на конформацію (структуру) та властивості (параметри) гребінчастих полімерів. Макромолекули гребінчастих полімерів (далі гребінчасті макромолекули) у розчині або в адсорбованому стані на поверхні можуть змінювати свою конформацію у відповідь на зміну параметрів зовнішнього середовища (зовнішніх збудників) — електричного або магнітного поля, світла, температури, природи розчинника [5]. Гребінчасті макромолекули у розчині можуть мати структуру від стрижнеподібної до глобулярної, наприклад при зміні температури або якості розчинника [5], що пов'язано з конформаційними переходами макромолекул у режимі реального часу. Такі переходи під дією різноманітних збудників визначають практичне застосування гребінчастих полімерів як контейнерів для доставки ліків, датчиків, пристроїв управління, мініатюрних прокладок-амортизаторів [5, 6].

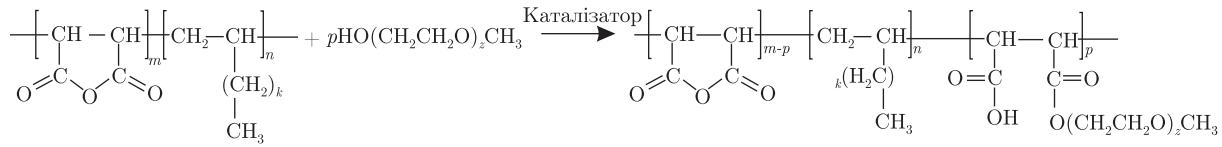
Особливий науковий та практичний інтерес представляють гребінчасті макромолекули з прищепленими гідрофільними та ліпофільними фрагментами, які інвертують у розчині залежно від природи середовища [6]. Вони здатні розчинятися як у полярному, так і в неполярному середовищах внаслідок сольватації відповідних фрагментів, у розведених розчинах — утворювати мономолекулярні структури, але з підвищенням концентрації формувати полімерні агрегати. При цьому у випадку гребінчастих полімерів, які містять гідрофільні та ліпофільні відгалуження, можлива мікрофазова сегрегація, що призводить до формування структури типу янус [6]. Відомі методи синтезу цих полімерів достатньо складні, що зумовлено необхідністю отримання макромолекул з альтернатною будовою. Вони здійснюються переважно полімеризацією за ланцюговим механізмом [6]. Отже, синтез нових амфифільних гребінчастих кополімерів з використанням полімераналогічних перетворень кополімерів малеїнового ангідриду (МА) є актуальним і практично важливим, оскільки при цьому виникає можливість регулювання густини прищеплення бокових відгалужень [7].

Авторами даного повідомлення розроблено метод синтезу нових амфифільних гребінчастих кополімерів з використанням полімераналогічних перетворень кополімерів МА та формування в розчинах їх агрегатів для використання як нанореакторів отримання наночастинок срібла.

Розроблений метод синтезу передбачає дві стадії. На першій — здійснюється кополімеризація  $\alpha$ -олефінів (або алкілметакрилатів) з МА з утворенням альтернатних бінарних кополімерів за реакцією:



На другій стадії проводяться полімераналогічні перетворення кополімерів за реакцією:



**Експериментальна частина.** Синтез кополімерів  $\alpha$ -олефін-ко-малеїновий ангідрид здійснювали радикальною кополімеризацією  $\alpha$ -олефіну (1-октену (О), 1-додецену (ДДЦ)) та МА у 1,4-діоксані при температурі 358 К у герметичних ампулах в атмосфері аргону в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) (0,05 моль/дм<sup>3</sup>) протягом 24 год. Склад кополімерів визначали за результатами FTIR (FTIR-спектри плівок кополімерів, нанесених на таблетку KBr, отримували за допомогою приладу Thermo Scientific Nicolet 8700) і ПМР спектроскопії (ПМР-спектри реєстрували на ПМР спектрометрі JEOL Ltd при частоті 400 МГц) та функціональними методами аналізу ланок МА (аніліновий метод та зворотне титрування). Молекулярну масу (ММ) кополімерів визначали за допомогою гельпроникної хроматографії на хроматографі Waters Corporation з детектором коефіцієнта заломлення. Амфифільні кополімери з боковими поліоксіетиленовими ланцюгами з кінцевою метильною (ме) групою  $\alpha$ -олефін-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксіетиленілмалеїнат отримували ацилуванням монометилового (м) етеру поліетиленгліколю (ПЕГ) з ММ 350 Да (мПЕГ-350) бінарним кополімером  $\alpha$ -олефін-ко-малеїновий ангідрид у 1,4-діоксані при температурі 348 К в атмосфері аргону в присутності триетиламіну (ТЕА) як каталізатора (0,078 моль/дм<sup>3</sup>) впродовж 24 год. Синтез кополімерів октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид здійснювали радикальною кополімеризацією октилметакрилату (ОМА) і МА у 1,4-діоксані при ініціюванні ПБ (0,05 моль/дм<sup>3</sup>) при 358 К в атмосфері аргону та в умовах постійної багаторазової недостачі ОМА (ОМА прикраплювали зі швидкістю 0,001 мл/с) протягом 6 год. Амфифільні кополімери октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксіетиленілмалеїнат (ОМА-МА-П<sub>750</sub>М) отримували ацилуванням монометилового етеру поліетиленгліколю з ММ 750 Да (мПЕГ-750) бінарним кополімером октилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид у 1,4-діоксані при 348 К в атмосфері аргону в присутності ТЕА (0,078 моль/дм<sup>3</sup>) протягом 24 год.

Спектри поглинання у видимій області світла знімали на приладі Varian Cary 5000 при 293 К у поліпропіленових та скляних кюветах. Наночастинки срібла отримували у бензол-

них розчинах амфiфiльних кополiмерiв додецен-ко-малеїновий ангiдрид-ко-метоксиполіоксіетиленiлмалеїнат (ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М) та в еквімолярних до фрагментiв мПЕГ-350 кількостях прекурсор [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ОН при кімнатній температурi впродовж 24–48 год. Розміри мономолекулярних структур та агрегатiв кополiмерiв і наночастинок сiрбла визначали методом динамічного світлорозсіювання на приладі Particle Sizing Systems Nicomp 380. Мікрофотографії наночастинок сiрбла отримували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM-100СХ.

**Обговорення результатiв.** Альтернатні кополiмери МА та  $\alpha$ -олефiнiв 1-октен-ко-малеїновий ангiдрид (О-МА) й 1-додецен-ко-малеїновий ангiдрид (ДДЦ-МА) отримано радикальною кополiмеризацією комономерiв у розчині 1,4-діоксану. Відомо, що і  $\alpha$ -олефiни, і МА не утворюють гомополiмери за радикальною полімеризацією. Це дає підстави стверджувати, що в структурі кополiмерiв ланки МА та  $\alpha$ -олефiну чергуються [8] (табл. 1, 2). З табл. 1 видно, що при радикальній кополiмеризації  $\alpha$ -олефiнiв (О, ДДЦ) з МА утворюються альтернатні кополiмери (1 : 1) зі ступенем полімеризації 58,8–60,0 та коефіцієнтом полідисперсності 1,31–1,36. При кополiмеризації ОМА з МА було отримано кополiмер, структура якого наближається до альтернатної (42,5 МА і 57,5 ОМА, % (моль)).

Спектри ПМР підтверджують альтернатну будову кополiмерiв О-МА та ДДЦ-МА і присутність поліметиленових та поліоксіетиленових фрагментiв у структурі амфiфiльного кополiмеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М.

У ПМР-спектрі бінарного кополiмеру ДДЦ-МА (рис. 1) спостерігаються сигнали протонiв метильних груп алкiльного замісника ланки ДДЦ зі зміщенням 0,89 м.ч. та протонiв метиленових (мет) груп цього ж замісника зі зміщенням 1,26 м.ч. Уширений сигнал (що характерно для спектрiв полімерiв) зі зміщенням від 2,5 до 3,6 м.ч. відповідає протонам груп –СН= у ланцюгу в ланках МА. Відношення інтегралiв сигналiв цих протонiв у ланках МА  $I_{\text{СН(МА)}}$  до сигналiв метильних протонiв  $I_{\text{ме(ДДЦ)}}$  відповідає співвідношенню ланок МА та ДДЦ:  $I_{\text{СН(МА)}} : 2/I_{\text{ме(ДДЦ)}} : 3 = 0,63 : 2/1,0 : 3 \approx 1$ , що свiдчить про еквімолярне співвідношення ланок МА та  $\alpha$ -олефiну в кополiмері, тобто 50% (моль) МА та 50% (моль) ДДЦ.

Таблиця 1. Характеристика альтернатних бінарних кополiмерiв  $\alpha$ -олефiн-ко-МА та ОМА-ко-МА

Полімер	Склад кополімеру, % (моль)		$M_n$ , Да	$M_w$ , Да	Полідисперсність	Ступінь полімеризації
	$\alpha$ -олефін, ОМА	МА				
О-МА	50,0	50,0	6300	8300	1,31	60,0
ДДЦ-МА	50,0	50,0	5800	8000	1,36	53,8
ОМА-МА	57,5	42,5	10900	14000	1,28	—

Таблиця 2. Характеристика амфiфiльних кополiмерiв  $\alpha$ -олефiн-МА-П<sub>350</sub>М та ОМА-МА-П<sub>750</sub>М

Полімер	Склад кополімеру, % (моль)			$M_n$ , Да	$M_w$ , Да	Полідисперсність	Співвідношення ланок гідрофiльні (з мПЕГ) / ліпофiльні ( $\alpha$ -олефiн або ОМА)
	$\alpha$ -олефін, ОМА	МА	залишки мПЕГ				
О-МА-П <sub>350</sub> М	50,0	32,8	17,2	9900	12600	1,27	10,3 молекули мПЕГ / 30,0 ланки О
ДДЦ-МА-П <sub>350</sub> М	50,0	39,0	11,0	7900	10200	1,28	7,0 молекули мПЕГ / 26,9 ланки ДДЦ
ОМА-МА-П <sub>750</sub> М	57,2	41,4	1,4	11300	14700	1,30	1,0 молекули мПЕГ / 40,0 ланки ОМА

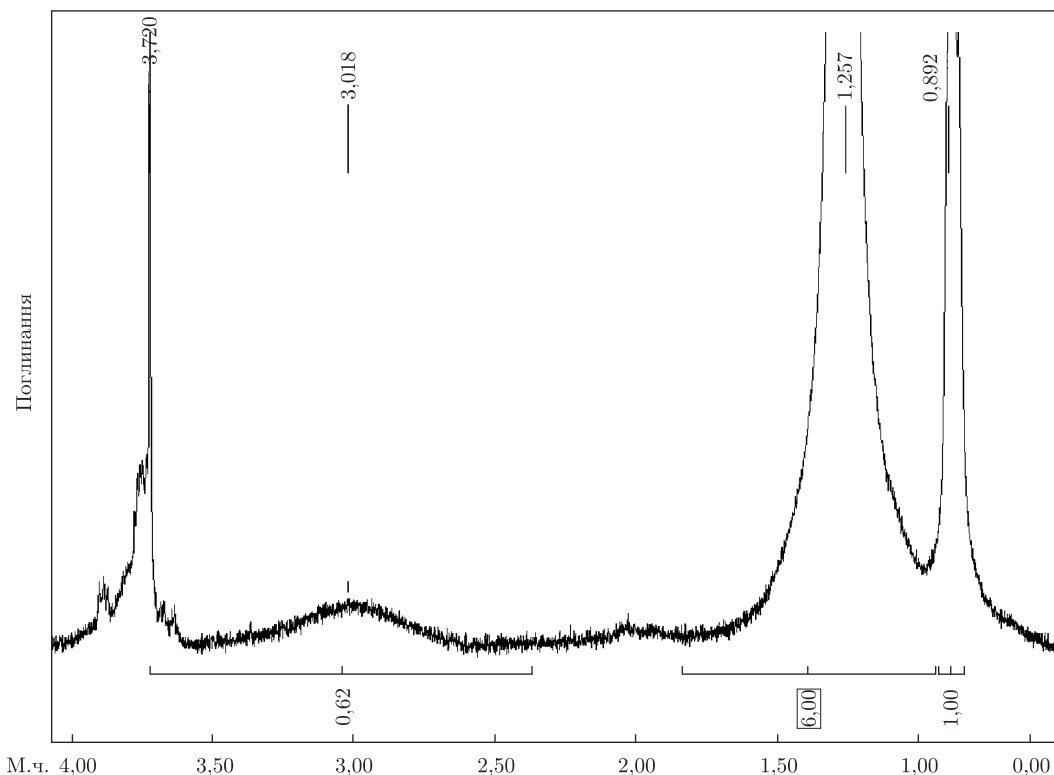


Рис. 1. ПМР-спектр кополімеру ДДЦ-МА

У ПМР-спектрі кополімеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М (рис. 2) спостерігаються сигнали протонів метильних груп алкільного замісника ланки ДДЦ зі зміщенням 0,89 м.ч. та протонів метиленових груп цього ж замісника зі зміщенням 1,23 м.ч. Уширені сигнали зі зміщенням 2,4–3,2 м.ч. належать протонам залишків МА в ланцюгу, сигнали зі зміщенням 3,3–3,4 м.ч. — протонам кінцевої блокуючої метоксильної групи бокового поліоксіетиленового ланцюга, а сигнали в області 3,4–3,9 м.ч. — протонам оксіетиленових фрагментів цього ж ланцюга в складі ланок моноестеру метокси поліоксіетиленілмалейнату, які утворились під час ацилування. Оцінити вміст у макромолекулі цих ланок, що надають гідрофільні властивості амфифільним кополімерам, можна за відношенням інтенсивностей сигналів протонів поліоксіетиленового ланцюга ( $I_{\text{МПЕГ}}$ ) до подвоєної інтенсивності протонів метильних ( $I_{\text{ДДЦ}_{\text{ме}}}$ ) або метиленових ( $I_{\text{ДДЦ}_{\text{мет}}}$ ) груп алкільного замісника ланок ДДЦ:  $(I_{\text{МПЕГ}} : 29/2 \cdot I_{\text{ДДЦ}_{\text{ме}}} : 3) \cdot 100 \approx (3,4 : 29/2 \cdot 1 : 3) \cdot 100 \approx 18\%$  (моль), де 29 — середнє значення кількості протонів у поліоксіетиленовому ланцюгу; 2 — коефіцієнт — сума ланок МА та ДДЦ у бінарному кополімері. Це значення дещо відхиляється від результату гельпроникної хроматографії (див. табл. 2), що пояснюється уширенням сигналів протонів у ПМР-спектрах полімерів.

Отримані кополімери мають у структурі макромолекул таке співвідношення гідрофільних та ліпофільних фрагментів, що забезпечує їх розчинність як у полярному, так і в неполярному середовищах внаслідок сольватації відповідних фрагментів макромолекул. Відомо, що у розведених розчинах поверхнево-активні макромолекули здатні утворювати мономолекулярні міцели [9]. Зі збільшенням концентрації такі міцели утворюють полімерні агрегати. У табл. 3 наведено розміри полімерних структур ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М у бензольних розчинах

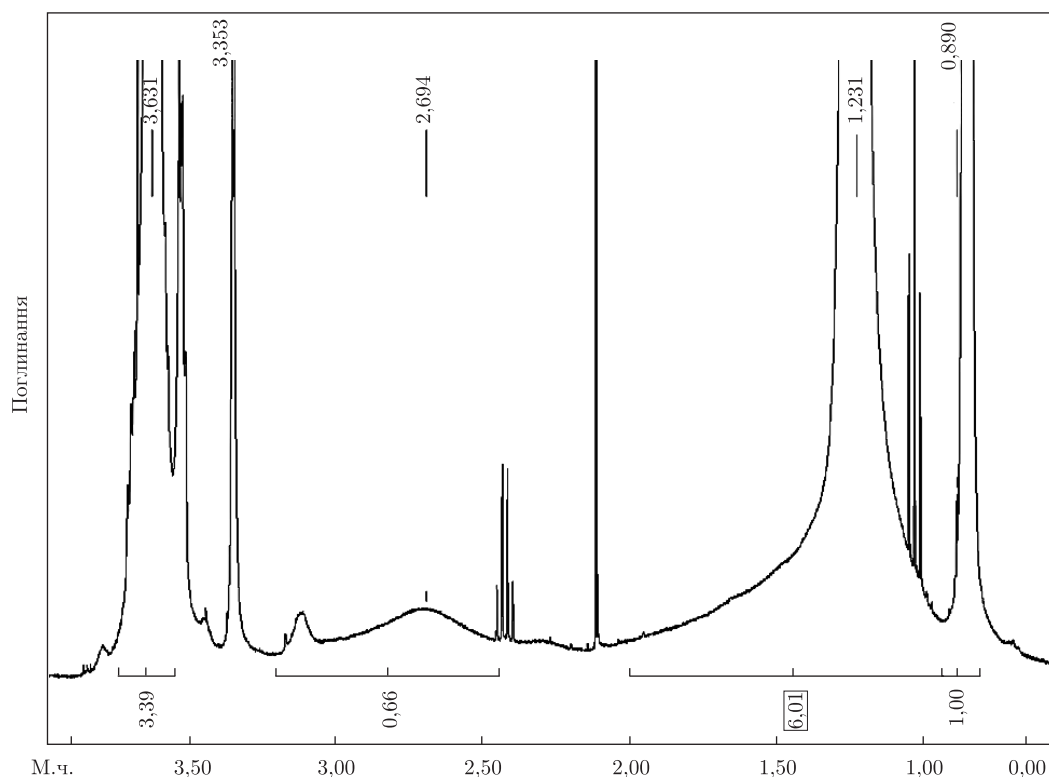


Рис. 2. ПМР-спектр кополімеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М

та у водному буферному розчині (рН 9). Видно, що з підвищенням концентрації розмір полімерних структур збільшується в розчинниках обох типів. Це вказує на утворення макромолекулами амфіфільного кополімеру полімерних агрегатів.

Підтвердженням амфіфільності нових кополімерів є можливість солубілізації олеофільного барвника (Nile Red) у водному середовищі та солубілізації водорозчинного барвника (малахітовий зелений) у бензольному розчині. Спектри поглинання у видимій області світла водними та бензольними розчинами кополімеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М з відповідно солубілізованими барвниками Nile Red та малахітовий зелений наведено на рис. 3. З рисунка видно, що водний розчин цього кополімеру солубілізує олеофільний барвник Nile Red, а бензольний розчин цього кополімеру — водорозчинний барвник малахітовий зелений. Це вказує на наявність інвертабельних властивостей у кополімері ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М. Встановлено, що кількість солубілізованого барвника визначається концентрацією кополімеру в розчині та симбатна їй.

Таблиця 3. Розміри полімерних структур (агрегатів) амфіфільного кополімеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М

Концентрація ДДЦ-МА-ПЕГ-МА, % (мас)	Розміри агрегатів, нм			
	бензольний розчин		водний розчин (рН 9,0)	
	1 рівень	2 рівень	1 рівень	2 рівень
1,00	8	60–90	8	—
2,00	8	60–90	10	—
5,00	10	70–100	14	60–70

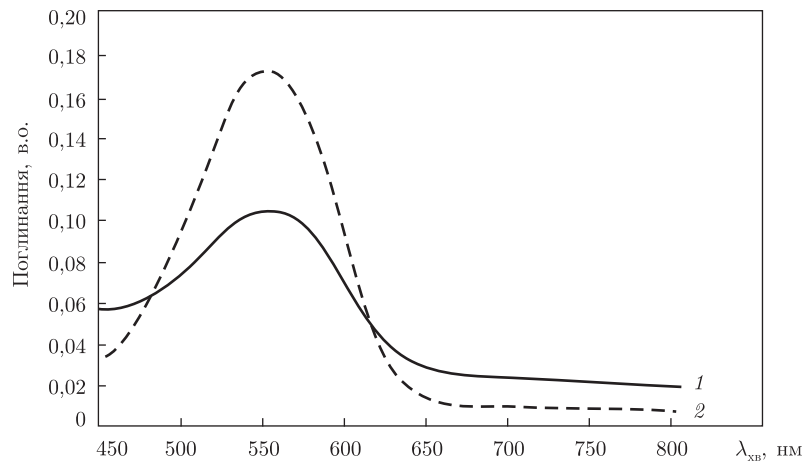


Рис. 3. Спектр поглинання у видимій області світла барвниками, солюбілізованими 0,05% (за масою) розчинами ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М: 1 — олеофільний барвник Nile Red у водному розчині; 2 — водорозчинний барвник малахітовий зелений в бензольному розчині

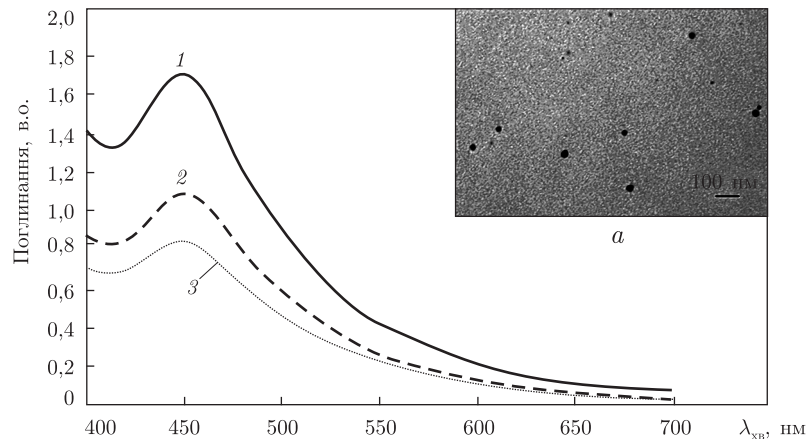


Рис. 4. Спектри поглинання у видимій області світла колоїдними розчинами срібла в бензольних розчинах ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М з концентрацією 50% (1), 25% (2), 10% (3); а — мікрофотографія наночастинок срібла, отримана за допомогою ТЕМ

Відомо [10], що у концентрованих розчинах полімерів, які містять поліоксіетиленові фрагменти та утворюють полімерні агрегати, при введенні прекурсорів срібла ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) відбувається відновлення  $\text{Ag}^+$  до металевого срібла. Спектри поглинання у видимій області світла колоїдними розчинами срібла, отриманими у концентрованих бензольних розчинах кополімеру ДДЦ-МА-П<sub>350</sub>М, ілюструє рис. 4, з якого видно, що зі збільшенням концентрації кополімеру в бензольному розчині інтенсивність поглинання (450 нм) зростає; це свідчить про підвищення концентрації наночастинок срібла. Цікаво, що розмір наночастинок становить 27–31 нм незалежно від концентрації кополімеру в бензольному розчині (10–50% за масою).

Таким чином, розроблено метод синтезу нових амфіфільних гребінчастих полімерів, які містять у бокових відгалуженнях регульовану кількість ліпофільних поліметиленових та гідрофільних поліоксіетиленових фрагментів. Нові кополімери розчиняються як у по-

лярному, так і в неполярному середовищах. Їх макромолекули солюбілізують олеофільний барвник у водному середовищі, а водорозчинний — у бензольному та утворюють самоорганізовані агрегати і у водних, і в бензольних розчинах, які можуть слугувати нанореакторами для отримання наночастинок срібла.

1. *Mori H., Muller A.* New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – **28**. – P. 1403–1439.
2. *Ding L. M., Shi J., Yang C. Z.* Ion-conducting polymers based on modified alternating maleic anhydride copolymer with oligo(oxyethylene) side chains // *Synthetic Metals.* – 1997. – **87**. – P. 157–163.
3. *Ishizu K., Murakami T., Takano S.* Architecture of brush-on-brush copolymers by photoinduced ATRP approach // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2008. – **322**, Issue 1. – P. 59–64.
4. *Vasilevskaya V. V., Klochkov A. A., Khalatur P. G., Khokhlov A. R., ten Brinke G.* Microphase Separation within a Comb Copolymer with Attractive Side Chains: A Computer Simulation Study // *Macromol. Theory Simul.* – 2001. – **10**. – P. 389–394.
5. *Boyce J. R., Sun F. C., Sheiko S. S.* Stimuli-responsive brushlike macromolecules. *Responsive polymer materials: design and application* / Ed. by S. Minko. – Ames: Blackwell Publ., 2006. – 288 p.
6. *Tsubaki K., Kobayashi H., Sato J., Ishizu K.* Dilute solution properties and aggregation behavior of alternate hetero-arm copolymer brushes // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2001. – **241**. – P. 275–279.
7. *Платэ Н. А., Шубаев В. И.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. – Москва: Химия, 1980. – 304 с.
8. *Танчук Ю., Яблонько Б.* Сополімеризація вищих  $\alpha$ -олефінов і малеїнового ангідрида // *Укр. хим. журн.* – 1989. – **55**, № 3. – С. 312–315.
9. *Штраус У. П.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. – Москва: Мир, 1980. – С. 568–573.
10. *Voronov A., Kohut A., Vasylyev S., Peukert W.* Mechanism of silver ion reduction in concentrated solutions of amphiphilic invertible polyesters in non-polar solvent at room temperature // *Langmuir.* – 2008. – **24**(21). – P. 12587–12594.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 15.10.2009

**O. O. Kudina, O. G. Budishevskaya, A. S. Voronov, A. M. Kohut, A. S. Voronov**

### **Amphiphilic comb-like copolymers of maleic anhydride as nanoreactors for the synthesis of silver nanoparticles**

*Amphiphilic comb-like copolymers with a controlled quantity of hydrophobic polymethylene and hydrophilic polyoxyethylene side chains have been synthesized from copolymers based on maleic anhydride. The new comb-like copolymers are soluble both in polar and nonpolar media and able to solubilize oleophilic substances in water, as well as hydrophilic ones in benzene. Self-assemblies formed by the comb-like copolymers in a benzene solution have been used as nanoreactors for the synthesis of silver nanoparticles.*