

К 300-ЛЕТИЮ М.В.ЛОМОНОСОВА

УДК 546.06:535.37

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР, СОДЕРЖАЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА

Ю.М. Ширякина, аспирант, Н.С. Серхачева, студент, Н.И. Прокопов, профессор, И.А. Грицкова, профессор, *С.П. Губин, профессор, **С.М. Левачёв, доцент, ***П.Л. Журавлева, ведущий инженер

кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

***ФГУП ВИАМ

e-mail: julmih@gmail.com

Разработана методология иммобилизации наночастиц оксида цинка в полистирольные микросферы, включающая синтез стабилизированных наночастиц оксида цинка и проведение полимеризации стирола в условиях, позволяющих осуществлять формирование адгезионных контактов наночастиц в полистирольной матрице.

A methodology for immobilization of zinc oxide nanoparticles in polystyrene microspheres was developed. It includes the synthesis of stabilized zinc oxide nanoparticles and polymerization of styrene under conditions that enable carrying out the formation of adhesive contacts of nanoparticles in the polystyrene matrix.

Ключевые слова: наночастицы оксида цинка, полистирольные микросферы, гетерофазная полимеризация.

Key words: zinc oxide nanoparticles, polystyrene microspheres, heterophase polymerization.

Введение

Одним из приоритетных направлений в химии и технологии полимерных материалов является создание композитов на основе полимеров и неорганических частиц. При этом преследуются различные цели: получение антисептических препаратов, токопроводящих и светоотражающих пленок, фотоматериалов и др.

Традиционные способы модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами имеют ряд существенных недостатков, обусловленных сложностью обеспечения агрегативной устойчивости частиц, нежелательным увеличением вязкости смесей при высоких концентрациях и отсутствием равномерного распределения наполнителя. Одновременно возникают проблемы совмещения полимеров с различными наполнителями, обеспечивающего получение материалов с равномерно распределенными в объеме полимерной матрицы наночастицами. Одним из перспективных технологических способов получения таких композиционных материалов является полимеризация в высокодисперсных эмульсиях, дисперсная фаза которых содержит наночастицы металлов и оксидов.

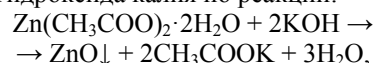
Цель настоящей работы – получение полистирольных микросфер, содержащих наночастицы оксида цинка на поверхности, методом гетерофазной полимеризации. Такие композиты могут найти применение в катализе, в практике создания газовых сенсоров, оптически прозрачных светофильтров, УФ-фильтров, жидкокристаллических экранов [1], получения материалов с антибактериальными свойствами для последующего их использования в биомедицинской технологии [2].

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали: дигидрат ацетата цинка, > 98.0%, Acros; гидроксид калия, марка «хч», ГОСТ 24363–80 (1 изм.), компания «МСД»; пропанол–2, ТУ 6–09–07–1718–

91, ООО «Химмед»; олеиновая кислота, ГОСТ ТУ 9145–002–51043152–2005, ООО «ТЦ Вымпел»; гексан, ТУ 6–09–3375–78, ООО «Реахим»; стирол, Aldrich, 99%, (очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме, использовали фракцию, кипящую при 41°C (2.1 кПа), $d = 0.906 \text{ г/см}^3$, $n^{20} = 1.5450$); вода, бидистиллят; цетиловый спирт, Aldrich, 99%; додецилсульфат натрия (ДСН), >98.0%, Sigma; досульфат калия (ПК), 99.9% Sigma Aldrich.

Наночастицы оксида цинка получали гидролизным методом – реакцией дигидрата ацетата цинка и гидроксида калия по реакции:



согласно методике, описанной в [3].

Рецептура получения наночастиц оксида цинка представляет собой следующее сочетание исходных компонентов и их соотношений: дигидрат ацетата цинка – 2 мас. части, гидроксид калия – 1 мас. часть, изопропанол – 175 мас. частей.

Раствор гидроксида калия в изопропанолу готовили в плоскодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, при интенсивном перемешивании. Через 30 мин перемешивания раствора при температуре 60°C к нему добавляли небольшими порциями также при постоянном перемешивании раствор дигидрата ацетата цинка в том же растворителе. Образующуюся суспензию перемешивали 2 ч при 60°C, после чего центрифугировали в течение 10 мин (3000 об/мин). Супернатант сливали, а осадок промывали смесью гексана с изопропанолом в соотношении растворитель/оксид цинка, равном 2:1, операцию проводили 5 раз.

К отмытым наночастицам оксида цинка добавляли 10 мл раствора олеиновой кислоты в стироле, подвергали смесь ультразвуковому воздействию (использовали ультразвуковую установку Ultrasonic

Processor фирмы Cole-Parmer Instruments, США). Характеристики ультразвукового воздействия: амплитуда ультразвуковой обработки 25% от максимально возможной (70 кГц), общее время обработки 30 с, длительность импульса 10 с, время между импульсами 2 с.

Гетерофазную полимеризацию стирола осуществляли в стеклянном реакторе HWS-Labortechnik объемом 100 мл, снабженном теплообменной рубашкой, якорной мешалкой из ПЭТФ с двигателем ПЭ-8310 (Экрос, Россия). Первоначально готовили водную фазу: воду нагревали до 70°C и растворяли в ней р ДСН и цетиловый спирт, добавляли инициатор ПК, затем приливали стирольную дисперсию, содержащую наночастицы оксида цинка и применяли ультразвуковую обработку при следующих параметрах: амплитуда – 20%, общее время обработки 12.5 мин, длительность импульса 10с, время между импульсами 2с. Для поддержания необходимой температуры полимеризации через теплообменную рубашку реактора с помощью ультразвуковой термостата DC 30 (НААКЕ, Германия) прокачивали воду, температуру которой поддерживали на уровне 70±0.5°C. В реактор загружали приготовленную описанным выше способом высокодисперсную эмульсию, включали перемешивание (280 об/мин) и отмечали время начала полимеризации. Процесс вели в течение 5 ч.

Электронно-микроскопические наблюдения проводили с использованием электронного просвечивающего микроскопа LEO 912 фирмы Karl Zeiss (Германия) по стандартной методике. Образцы дисперсий для исследований разбавляли до слабой опалесценции.

Оценку распределения частиц полимерной суспензии по размерам проводили на фотонном анализаторе частиц Zetasizer NanoZS фирмы «Malvern» (Великобритания), с диапазоном измерений частиц от 0.6 до 6000 нм. Рабочий интервал температур – от 2 до 120°C, угол детектирования рассеянного света 173°, источник света – гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Измерение проводили в автоматическом режиме по стандартной методике, рекомендованной производителем. Идентификацию структуры, состава и размеров негидрофобизированных и гидрофобизированных наночастиц ZnO в индивидуальном состоянии и на поверхности полимерных микросфер осуществляли методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом ultraX 18 фирмы Rigaku Corporation (Япония). Образцы готовили и анализировали, согласно требованиям [4], дифрактограммы идентифицировали по методике [5].

Сухой остаток суспензии находили гравиметрическим методом, для чего взвешивали чистую фарфоровую чашечку на аналитических весах. В чашечку брали навеску около 1 г суспензии и еще раз взвешивали на аналитических весах. Определяли точную массу навески суспензии. Далее чашечку помещали в инфракрасный

испаритель, где выпаривалась жидкость. Затем чашечку с твёрдым остатком охлаждали и снова взвешивали. Вычисляли массовую долю твёрдого вещества (сухой остаток), d_w , в % массовых в расчёте на взятое количество суспензии по следующей формуле:

$$d_w = \frac{m_{ч_6} - m_{ч_4}}{m_{ч_6} - m_{ч_4}} \times 100\%,$$

где $m_{ч_6}$, $m_{ч_4}$ – масса чашечки с суспензией, после выпаривания и чистой, соответственно.

Изучение фотолюминесцентных свойств наночастиц оксида цинка проводили с помощью прибора VerteX компании Nanometrics (США). Устройство представляет собой компактную систему, предназначенную для измерения карт фотолюминесценции. Оно позволяет проводить высокоскоростные измерения в диапазоне длин волн от 200 до 2040 нм. Образец дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле объёмом 20 мкл капали на гладкую GaAs подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Далее проводили измерения на приборе по методике, рекомендованной производителем. Для возбуждения люминесценции наночастиц использовался лазер на основе алюмо-иттриевого граната, работающего в импульсном режиме (длина волны 266 нм, средняя мощность 2 мВт).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведена гистограмма распределения по размерам частиц оксида цинка в изопропанол. Видно, что размеры частиц находятся в интервале 1500–1800 нм, т. е. они агрегированы.

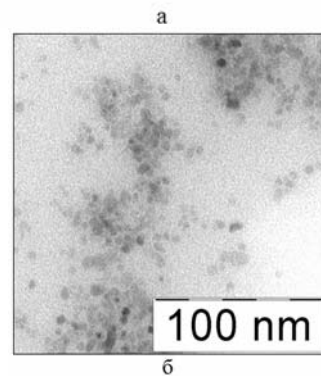
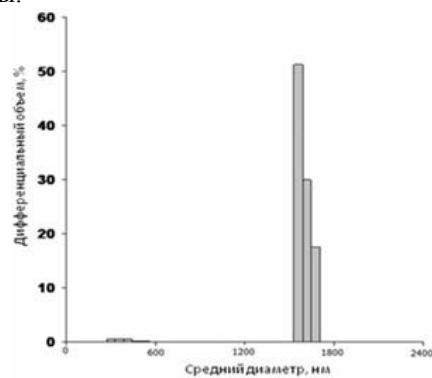


Рис. 1. Гистограммы распределения наночастиц оксида цинка в изопропанол, полученные методом фотонно-корреляционной спектроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопии (обсчёт микрофотографии) (б).

Однако данные трансмиссионной микроскопии, представленные на рис.1б, свидетельствуют о том, что размеры частиц оксида цинка находятся в пределах от 6 до 11 нм.

Дисперсия наночастиц оксида цинка, таким образом, проявляет агрегативную и седиментационную неустойчивость. Под устойчивостью таких систем принято понимать способность слабо изменять концентрацию дисперсной фазы и размеры частиц (дисперсность) в течение определенного промежутка времени.

Так как частицы оксида цинка имеют гидрофильную поверхность, то для перевода суспензии частиц оксида цинка из изопропанола в гидрофобную среду – стирол, поверхность частиц должна быть гидрофобизирована. Из литературы извест-

но [5, 6], что в большинстве случаев для получения стабильных дисперсий неорганических наночастиц в углеводородных средах используют жирные кислоты и их соли, и наиболее эффективным стабилизатором является олеиновая кислота, которая способна химически адсорбироваться на поверхности наночастиц. Поэтому далее к наночастицам оксида цинка мы добавляли 10 мл раствора олеиновой кислоты в стироле и воздействовали на систему ультразвуком.

Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограммы негидрофобизированных (рис. 2а) и гидрофобизированных (рис. 2б) наночастиц соответствуют фазе оксида цинка с гексагональной структурой вюрцита.

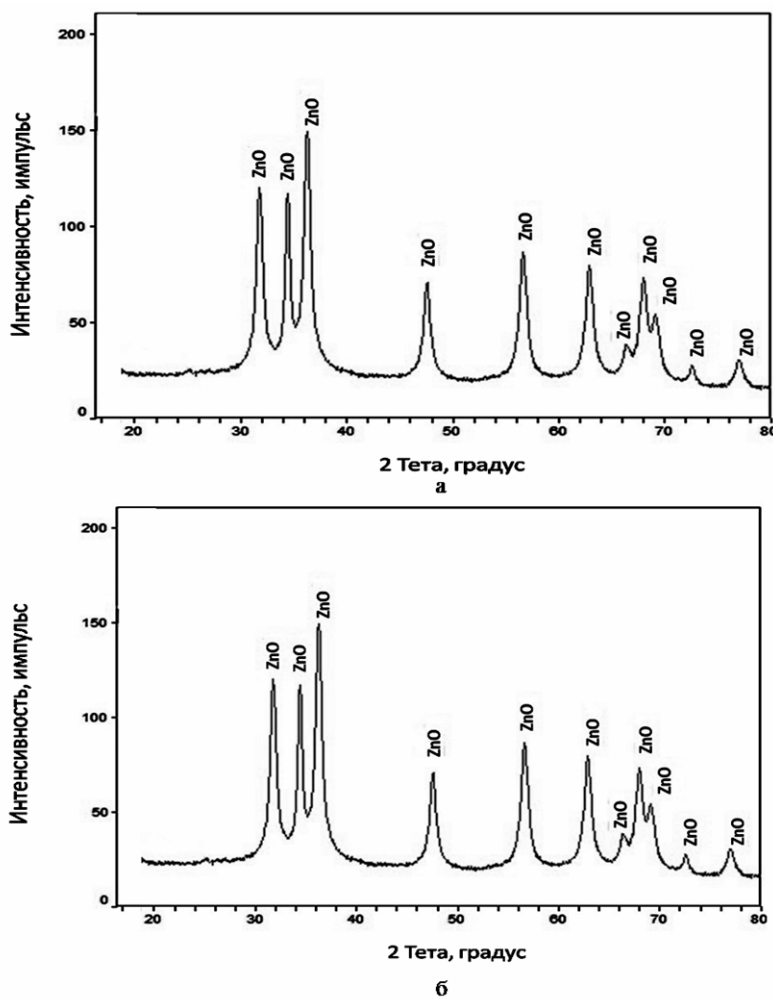


Рис. 2 Дифрактограммы дисперсий: а – негидрофобизированных наночастиц оксида цинка, б – гидрофобизированных наночастиц оксида цинка.

В расчётах размеров наночастиц по дифрактограммам использовали метод построения Вильямсона-Холла, основанный на соотношении:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{\lambda \cdot K}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta,$$

где β – физическое уширение дифракционного максимума; λ – длина волны используемого излучения ($\text{CuK}\alpha_1$), равная 1.5405 Å; D – размер области когерентного рассеяния (ОКР); K – фактор

формы (обычно равен 0.9); θ – Брегговский угол; ε – величина микроискажений кристаллической решётки или напряжения 2-го рода, вызванные дефектами структуры, дислокациями и т.д.

Имея экспериментальный набор пар значений физического уширения и угловых координат дифракционных максимумов (β , 2θ), можно методом наименьших квадратов найти $\lambda K/D$ и 4ε , как коэффициенты линейной аппроксимации, из кото-

рых определяются размер ОКР и величина микроискажений кристаллической решётки. Погрешности искомым значений вычисляются из разброса экспериментальных данных относительно аппроксимирующей прямой.

Указанным методом находили размер частиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации, для чего на дифрактограммах (рис. 2) измеряли угловые координаты (2θ) и полуширины (B) дифракционных максимумов. С целью определения физического уширения из экспериментальных значений полуширины вычитали инструментальную функцию, используя формулу $\beta = B - b$ ($b \ll B$). Инструментальное уширение в зависимости от угла дифракции определяли в специальном дифракционном эксперименте при помощи эталона – порошка LaB₆. На рис. 3 приведены угловые зависимости полуширины для образца в исходном состоянии и после гидрофобизации. На рис.3 представлены результаты измерений для эталона (рис. 3а) и график аппроксимирующей функции (рис. 3б). На рис. 3в и 3г даны построения Вильямсона-Холла для образца наночастиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации. Наклон аппроксимирующих прямых различен. Это связано с различной величиной

микроискажений кристаллической решётки. По этим графикам получены значения величин микроискажений, равные 0.16% и 0.11%, размеры кристаллитов, равные 7 нм и 15 нм по призменным и пирамидальным плоскостям для образцов наночастиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации, соответственно.

Седиментационную устойчивость дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле изучали методом центрифугирования при 3000 об/мин в течение 2 мин. Для определения минимальной концентрации олеиновой кислоты (% мас. на единицу массы наночастиц), при которой дисперсия наночастиц ZnO является устойчивой, получали дисперсии при различной концентрации олеиновой кислоты. Их центрифугировали с целью отделения агрегатов из наночастиц и определяли концентрацию наночастиц оксида цинка в супернатанте. Нами получены три дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле с концентрацией 6.6, 12.2 и 13.3% мас. в расчёте на мономер. Дальнейшее увеличение содержания оксида цинка в дисперсии не привело к росту его концентрации в супернатанте. Результаты исследований представлены на рис. 4.

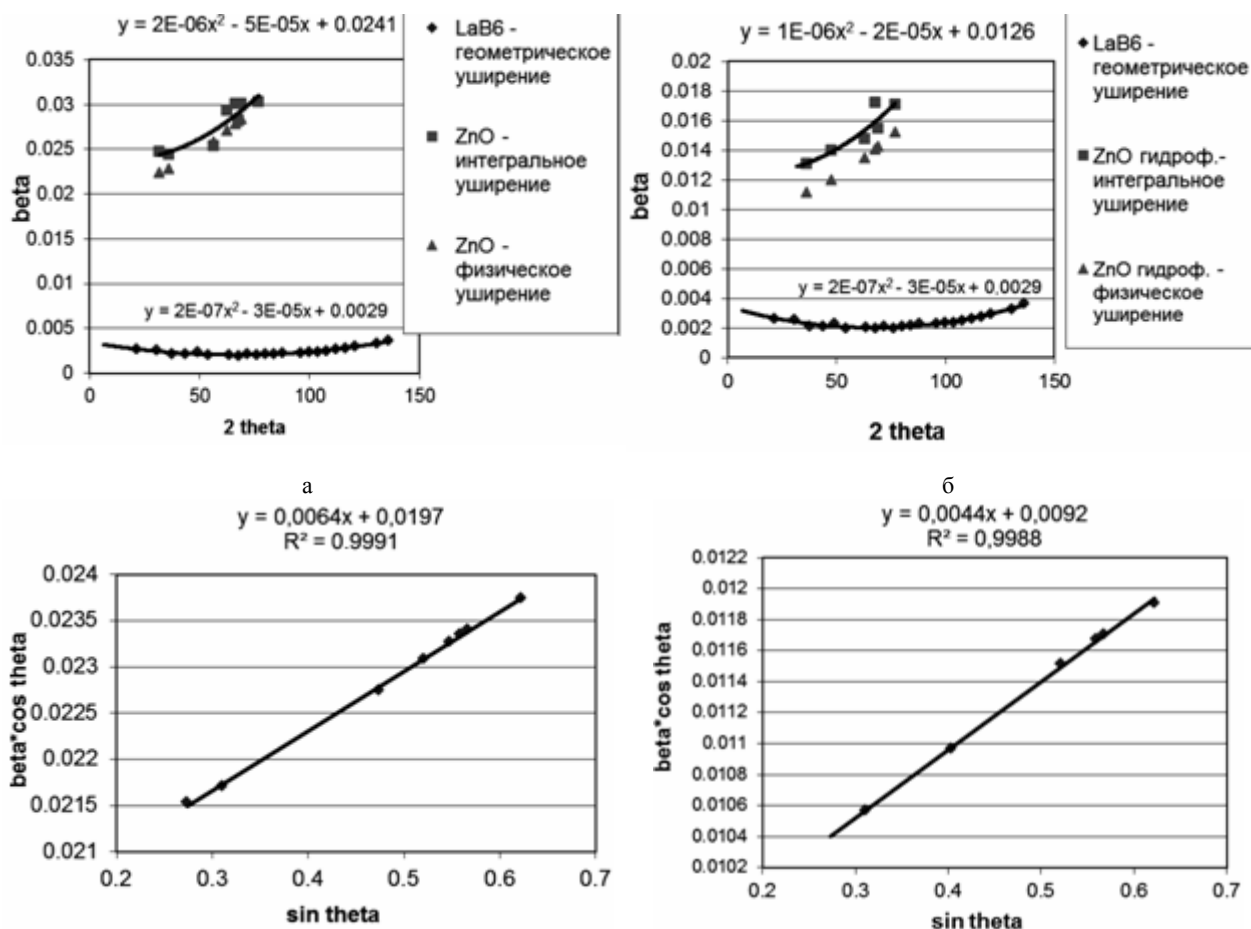


Рис. 3. Угловая зависимость полуширины дифракционных максимумов для порошка LaB₆, и исходного оксида цинка (а) и гидрофобизированного оксида цинка (б); графики построения Вильямсона-Холла для исходного оксида цинка (в) и гидрофобизированного оксида цинка (г).

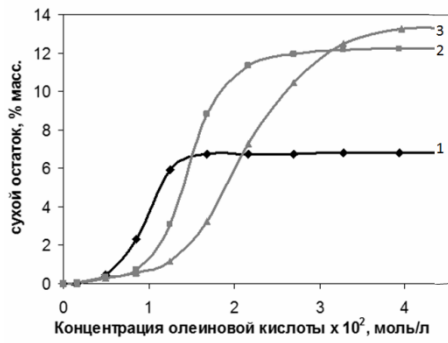


Рис. 4. Зависимость концентрации наночастиц оксида цинка в супернатанте от концентрации олеиновой кислоты: концентрация оксида цинка 6.6% мас. (1), 12.2% мас. (2), 13.3% мас. (3) в расчёте на мономер.

На основании представленных графиков можно заключить, что минимальная концентрация олеиновой кислоты, при которой достигается максимальная седиментационная стабильность дисперсии с концентрацией 6.6, 12.2, 13.3% мас., составляет 0.7, 1.3, 1.5% мас. в расчете на мономер, соответственно.

Изменение гидрофильно-гидрофобного соотношения поверхности наночастиц оксида цинка в результате их модификации олеиновой кислотой ярко продемонстрировало изменение распределения наночастиц между контактирующими водной и углеводородной фазами. Негидрофобизированные частицы оксида цинка поместили в воду, сверху наслоили масляную фазу (гексан), перемешивали систему на магнитной мешалке, после остановки перемешивания оказалось, что наночастицы оксида цинка остались в водной фазе. Такую же процедуру проделали с гидрофобизированными частицами оксида цинка. В этом случае все частицы перешли в масляную фазу – гексан. Степень экстракции наночастиц оксида цинка из водной фазы в гексан определяли по сухим остаткам в верхней (гексан) и нижней (вода) фракциях. В случае негидрофобизированных наночастиц сухой остаток составил 0.4% мас. в верхней фракции (гексане) и 2.4% мас. в нижней фракции (воде). В случае же гидрофобизированных наночастиц сухой остаток составил 3.6% мас. в верхней фракции (гексане) и 0% мас. в нижней фракции (воде). Следовательно, процесс гидрофобизации поверхности наночастиц оксида цинка олеиновой кислотой выполнен максимально эффективно.

Методом динамического светорассеяния установлено, что средний диаметр наночастиц ZnO в стироле составляет 6 ± 11 нм, что свидетельствует об агрегативной устойчивости наночастиц в гидрофобной среде мономера и сохранении их индивидуального размера с течением времени (рис. 5).

Гетерофазную полимеризацию стирола в присутствии дисперсии оксида цинка в стироле инициировали персульфатом калия. Для придания гидрофобизированным наночастицам оксида цинка поверхностно-активных свойств, необходимых для их участия в формировании межфазных адсорбционных слоёв на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образованных из мик-

рокапель мономера, добавляли цетиловый спирт (ЦС) и додецилсульфат натрия (ДСН). Выбранный набор ПАВ обеспечивает образование прочного межфазного слоя, способного обеспечить устойчивость полимеризующимся частицам и иммобилизовать наночастицы оксида цинка в поверхностном слое.

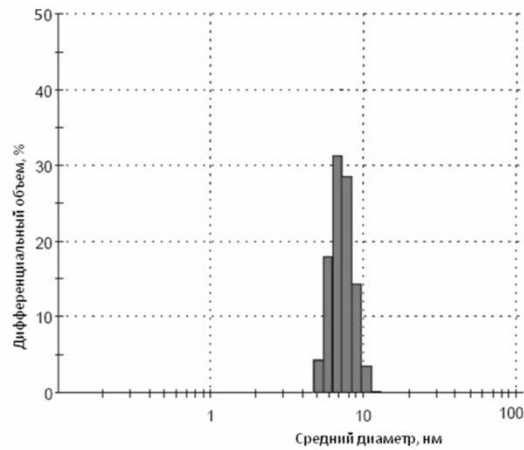


Рис. 5. Гистограмма распределения наночастиц оксида цинка по размерам в стироле.

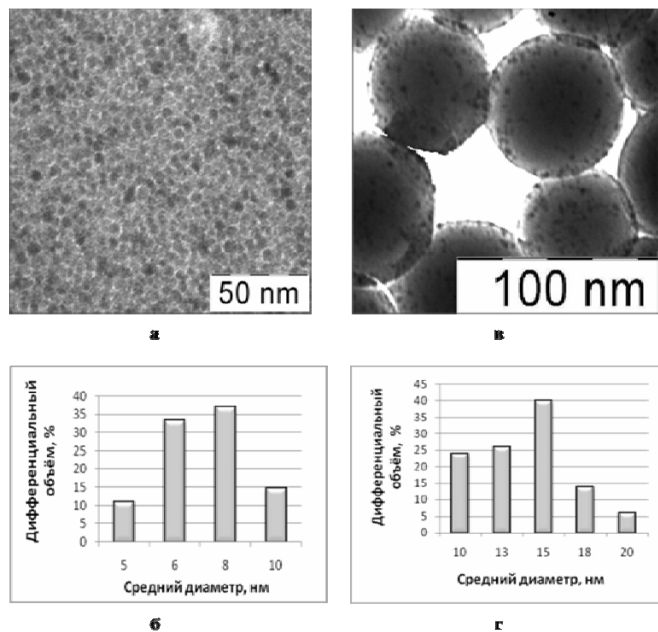


Рис. 6. Микрофотографии наночастиц оксида цинка в стироле (а), полимерных микросфер с иммобилизованными наночастицами оксида цинка (в) и гистограммы распределения наночастиц оксида цинка по размерам – в стироле (б), распределения иммобилизованных в полимерные микросферы наночастиц оксида цинка (г).

Анализ полученных данных по трансмиссионной микроскопии показал, что наночастицы иммобилизованы в полимерные микросферы (рис. 6). Сравнение гистограмм распределения по размерам исходных наночастиц в стироле (рис. 6б) и наночастиц, иммобилизованных в полимерные микросферы (рис. 6г) указывает на то, что размер наночастиц оксида цинка при фиксации в полимерных микросферах несколько увеличивается, но сравнительно узкое распределение по размерам сохраняется.

Расположение наночастиц преимущественно на поверхности полимерных микросфер (малинообразная структура) подтверждено методом сканирующей микроскопии (рис. 7).

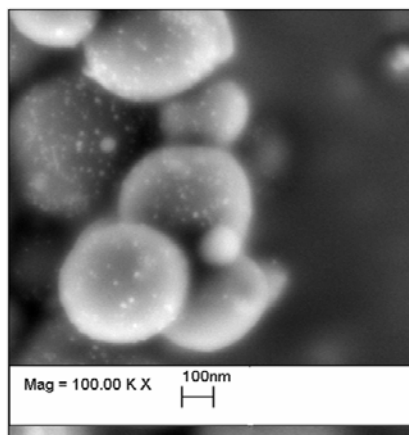


Рис. 7. Микрофотографии SEM полученных композиционных микросфер на основе полистирола и наночастиц оксида цинка.

На рис. 8 представлены спектры фотолюминесценции, зарегистрированные с помощью прибора VerteX фирмы Nanometrics, гидрофобизированных наночастиц оксида цинка и иммобилизованных на поверхности полимерных микросфер: интенсивность фотолюминесценции составила 0.524 В при длине волны 408.6 нм и 0.660 В при длине волны 381.4 нм, соответственно. Выявленный факт также подтверждает иммобилизацию наночастиц оксида цинка в поверхностном слое полимерных микросфер с сохранением их фотолюминесцентных характеристик.

Таким образом, в результате исследований синтезированы суспензии полистирольных частиц, которые содержат в поверхностном слое наночастицы оксида цинка. Это удалось осуществить, придав наночастицам оксида цинка поверхностно-активные свойства.

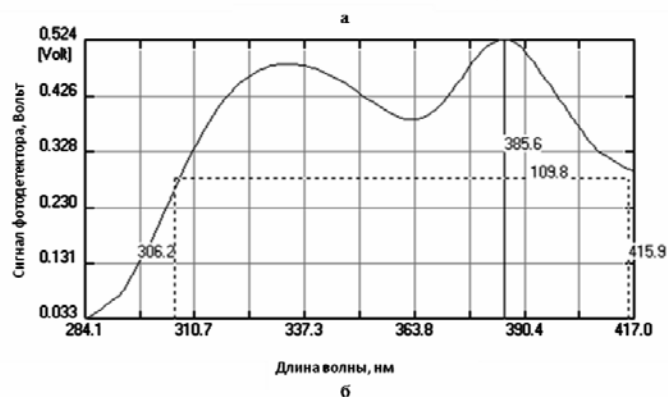
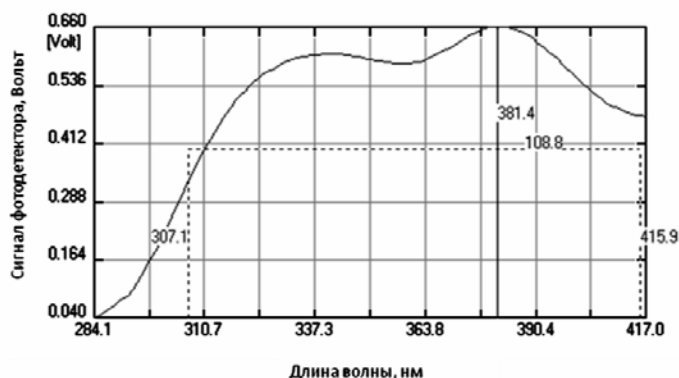


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в стироле 6%масс. (а) и полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности (б).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide fundamentals. Materials and device technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 488 p.
2. Wang H., Wingett D., Engelhard M., Feris K., Reddy K.M., Turner P., Layne J., Hanley C., Bell J., Tenne D. Fluorescent dye encapsulated ZnO particles with cell-specific toxicity for potential use in biomedical applications // J. Mater Sci.: Mater Med. 2009. V. 20. P. 11–22.
3. 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.
4. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. 350 с.
5. Van Herk A.M. Historical overview of (mini)emulsion polymerizations and preparation of hybrid latex particles // Adv. Polymer Sci. 2010. № 233. P. 1–18.
6. Bourgeat-Lami E., Lansalot M. Organic/inorganic composite latexes: The marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry // Adv. Polymer Sci. 2010. № 233. P. 53–123.