

УДК 541.18(546.56)

### **ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО РОЗЧИННИКА НА СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІ(3-АМІНОПРОПІЛ)СИЛОКСАНУ**

Сорбенти з аміногрупами на поверхні знаходять застосування в різноманітних процесах, пов'язаних з отриманням координаційних сполук на поверхні, з іммобілізацією препаратів біологічного та медичного значення та ін. Для отримання максимального ефекту в цих процесах необхідно мати надійні методи регулювання пористої структури подібних сорбентів, оскільки це забезпечить вплив на взаємодію аміногруп зі згаданими об'єктами в залежності від їх розміру, тобто це є питанням доступності (а можливо і оптимального розташування) аміногруп на поверхні в залежності від конкретної задачі.

Використання добавок органічних розчинників різноманітної природи є розповсюдженим заходом, що дозволяє впливати на перебіг колоїдно-хімічних процесів, в результаті яких відбувається структуроутворення пористих матеріалів.

Так, значну увагу приділено розгляду впливу органічних речовин на систему "силікат натрію- кислота" в монографії Айлера [1]. Такими речовинами були органічні розчинники, що змішуються з водою (наприклад, ацетон), полярні органічні сполуки різної молекулярної маси, здатні утворювати водневі зв'язки. В усіх випадках (при  $\text{pH} < 11$ ) спостерігалась коагуляція кремнезему з утворенням тонкодисперсного продукту. Осадження кремнезему, який застосовують як наповнювач для каучуку, спостерігалось і при гідролізі в спирті тетраетоксисилану в присутності концентрованого  $\text{NH}_4\text{OH}$  [2].

Вплив органічних добавок на структуроутворення поліорганосилоксанів детально розглядався Слиняковою та Денисовою [3]. Вони показали, що присутність при гелеутворенні органічних розчинників сприяє, як правило, утворенню глобул меншого розміру та, як наслідок, отриманню ксерогелів з більшою кількістю маленьких пор та більш розвиненою питомою поверхнею. Більше того, для подвійних систем природа органічної добавки впливала не тільки на параметри пористої структури, а й на склад кінцевих продуктів [4]. Іншими словами, вона впливала і на гідролітичну стійкість вихідних компонентів, що приймали участь в гелеутворенні.

Тому метою нашого дослідження було прослідкувати вплив природи розчинника на склад та параметри пористої структури поліорганосилоксану, що має донорноактивну функціональну групу (амінопропільну), яка легко утворює водневі зв'язки. Як модельну систему було обрано полі(3-амінопропіл)силоксан (ПАПС), синтез якого було описано в [5], а детальне вивчення його властивостей та будови дано в [6].

#### **Експериментальна частина**

При одержанні ПАПС як вихідні речовини використовували тетраетоксисилан,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЕОС) та 3-амінопропілтриетоксисилан,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (АПТЕС) фірми "Aldrich" без додаткового очищення (чистота реагентів складала мінімум 98%). Як органічні розчинники використовувались метанол, етанол, н-пропанол, н-бутанол, ацетонітрил та N,N'-диметилформамід (ДМФА) (реагенти фірми "Fisher" та "Aldrich" мали чистоту >98-99%).

Синтез ПАПС проводився за такою методикою. До суміші 0,096 моль (21,4  $\text{cm}^3$ ) ТЕОС та 0,048 моль (11,3  $\text{cm}^3$ ) АПТЕС в 20  $\text{cm}^3$  неводного розчинника при перемішуванні на магнітному перемішувачі додавали краплинами 0,260 моль (4,68  $\text{cm}^3$ ) води. За кілька хвилин спостерігалось утворення прозорого гелю, який з часом давав опалесценцію, що супроводжувалась подальшим наростанням мутності. Через 24 години гель подрібнювали і сушили у вакуумі протягом 6 год. при 105°C. Одержаний ксерогель знову подрібнювали, промивали 1000 мл води та знову сушили у вакуумі за тих же умов. Вихід білого порошкоподібного продукту, що легко утворює повітряні зависі, складав 9,5-10,5 г.

У ряді паралельних дослідів перед додаванням води суміш реагентів у неводному розчиннику охолоджували до 2-3°C. Саме за цих умов вели синтез ПАПС без додавання органічних розчинників. Додавання води в цьому випадку призводило до виділення тепла в результаті перебігу реакції гідролітичної поліконденсації, що підвищувало температуру суміші до 8-10°C.

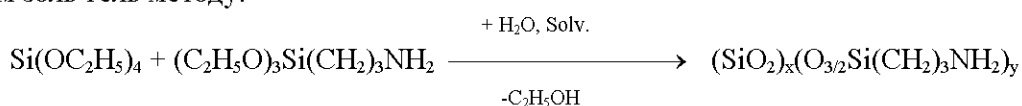
У випадку використання вищих спиртів та ДМФА для більш повного видалення неводного розчинника з ксерогелю його додатково сушили у вакуумі при 120°C протягом 4 год.

Елементний аналіз всіх отриманих речовин (на С, Н, N, Si) було виконано в сертифікаційній аналітичній лабораторії ІОХ НАН України. Вміст аміногруп визначали за кількістю поглинутих протонів (концентрація HCl складала 0,1 моль/л, індикатор - метилоранж, час поглинання - мінімум 48 год.). Отримані результати наведено в таблиці 1.

Ізотерми адсорбції-десорбції парів n-гексану при 20°C отримані на стандартній адсорбційній установці, описаній в [7,13]. Зразки попередньо вакуумувались при 200°C протягом 2 год. Результати обробки по BET [7] отриманих даних наведено в таблиці 1.

### Результати та обговорення

Для синтезу ПАПС в даній роботі використовувалась методика, раніше коротко описана нами в [8]. Вона близька до методики, описаної Періш та співробітниками [9], та відрізнялась тим, що попередній гідроліз ТЕОС не проводився. При цьому співвідношення ТЕОС/АПТЕС у всіх випадках складало 2:1, що є оптимальним для таких синтезів [10]. Методика, що розглядається, реалізує реакцію гідролітичної поліконденсації, і відображає хімізм золь-гель методу:



Оскільки АПТЕС дає лужну реакцію середовища, то він одночасно виступає і каталізатором в реакції гідролізу етоксисиланів.

Наведена нами методика синтезу ПАПС має суттєві відмінності від тих, що використовувались для одержання поліорган- або поліметалорганосилоксанів [3]. По-перше, вода береться в кількості, яка складає половину необхідної за стехіометрією для гідролізу всіх етоксигруп реагуючих силанів. Тому вона повинна розглядатись як один з реагентів, а не як розчинник. Таким чином, в системі утворення силоксанових зв'язків має обумовлюватись двома паралельними процесами - як конденсацією силанольних груп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ ), так і конденсацією силанольних та етоксисиланових груп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). По-друге, система, що розглядається, є висококонцентрованою. Тому на стадії гелеутворення кількість виділеної інтерміцелярної рідини (суміш води та етанолу) близька до об'ємів вихідних реагентів - етоксисиланів. Так, якщо припустити, що відбулась конденсація всіх силанольних та етоксисиланових груп, то кількість виділеної води, з урахуванням введених 0,260 моль, та етанолу відповідно склала б 0,788 моль (14,2 мл) та 0,528 моль (40,0 мл). В дійсності, кількість води в системі ще менша, тому що, за даними твердотільної ЯМР спектроскопії на ядрах  $^{29}\text{Si}$  [10], поверхня ПАПС містить достатню кількість силанольних груп.

Відповідно до даних елементного аналізу [10], склад усіх отриманих ксерогелів був близький до формули  $(\text{SiO}_2)_{2,6}(\text{O}_{3/2}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{O})$ . Доступність аміногруп, судячи з результатів вивчення поглинання ПАПС матрицею протонів (див. таблицю 1), в незначній мірі залежить від присутності органічної добавки під час синтезу. І тільки у випадку синтезу з використанням ДМФА кількість блокованих аміногруп помітно зростає.

Введення ДМФА та - в меншій мірі - вищих спиртів також збільшує час утворення гелю. Так, при їх введенні, цей час зростає в 3-5 раз, досягаючи 10 хвилин у випадку ДМФА. Можливо, додавання органічного розчинника збільшує розчинність продуктів полімеризації ТЕОС та АПТЕС (олігомерів) та стабілізує їх у розчиненому стані (властивості змішаних

розчинників [11] - в нашому випадку вода, етанол та органічна добавка). (Не можна також відкидати і уповільнення процесу гідролізу етоксигруп при введенні неводних розчинників.) Підвищення розчинності повинно впливати на характер масопереносу в процесах структуроутворення. З другого боку, введення органічних розчинників ліофілізує систему, вносячи свій вплив в дію капілярних сил в процесі формування пористої структури при переході "ліогель → ксерогель" (процес сушки).

Як видно з таблиці 1, введення органічних добавок практично в усіх випадках супроводжується зниженням величини питомої поверхні у порівнянні зі зразком I, синтезованим у відсутності таких. В той же час, незважаючи на загальну тенденцію до зменшення питомої поверхні та сумарного сорбційного об'єму пор, вплив органічних добавок на структурно-адсорбційні характеристики є різним. Розглянемо дані для зразків I-III, синтезованих за умов зниженої температури (див. табл. 1). Попередньо зазначимо, що повне видалення ДМФА з ксерогелю під час сушки та відмивання виявилось ускладненим (наявність ДМФА у ксерогелі III підтверджується даними ІЧ спектроскопії [10]). Це обумовлено більш високими електронодонорними властивостями ДМФА у порівнянні з етанолом, що сприяє виникненню сильних водневих зв'язків при структуроутворенні. Співставлення структурно-адсорбційних характеристик сорбентів при переході від I до II та III показує, що введення органічної добавки одночасно знижує  $S_{\text{пит}}$  та  $V_{\text{сорб}}$ . Цей факт можна пов'язати з так званим частковим "заліковуванням" пор, особливо в випадку ДМФА. Не виключено, що під час високої швидкості гелеутворення, що спостерігається, процеси гідролізу та поліконденсації не закінчуються на цій стадії, а продовжуються також на стадії сушки, а у випадку з ДМФА - і на стадії відмивання. Іншими словами, в утворених пустотах гелю залишаються включення, здатні до участі в ході відмивання в процесі подальшого структуроутворення (процес, аналогічний висолванню).

Розглянемо вплив аліфатичних спиртів на структурні параметри сорбентів, отриманих при кімнатній температурі (див. табл. 1, зразки IV-VII). Можна констатувати, що, по-перше, існує тенденція до зменшення  $S_{\text{пит}}$  при збільшенні довжини аліфатичного радикалу. По-друге, сорбент V, синтезований з етанолу, за своїми характеристиками випадає з загального ряду. Особливо це помітно при співставленні величин сорбційних об'ємів пор - вона максимальна у випадку етанолу, як органічної добавки, та мінімальна у випадку метанолу. Не виключено, що це пов'язано зі зміною характеру масопереносу, який збільшує контакт частинок, що утворюють структуру гелю, та зміцнює його каркас [12]. Відзначимо також, що температура середовища на початку процесу гелеутворення має певний вплив на параметри сорбентів. Це впливає із співставлення величин  $S_{\text{пит}}$  та  $V_{\text{сорб}}$  для зразків II та V (див. табл. 1) - у випадку підвищення температури спостерігається тенденція до збільшення обох параметрів.

Розгляд структурно-адсорбційних характеристик сорбентів, що отримані в присутності метанолу (зразок IV; протонний розчинник) та ацетонітрилу (зразок VII; апротонний розчинник), дає можливість зробити висновок, що дещо відмінний характер асоціації органічної добавки з водою та продуктами конденсації не має суттєвого впливу на структуроутворення.

На завершення розглянемо два зразки (II та IX, таблиця 1), що відрізняються за часом старіння гелю. Як і слід було очікувати, збільшення часу старіння гелю призводить до зменшення питомої поверхні та сорбційного об'єму пор. Ймовірно, що це обумовлено поглибленням процесу формування силанольних зв'язків між глобулами зі збільшенням часу старіння.

На рис. 1 та 2 наведено ізотерми адсорбції та десорбції парів n-гексану для синтезованих зразків. З них видно, що ізотерми адсорбції для всіх зразків, за виключенням III, відносяться до s-подібного типу з крутим підйомом петлі гістерезису при  $P/P_s > 0,5-0,8$ . Це є характерним для мезопористих адсорбентів [13]. Виключенням є ізотерма адсорбції для зразка III, синтезованого в присутності ДМФА, - вона має більш пологий характер, що повністю узгоджується зі зробленими раніше висновками про структуру цього сорбенту.

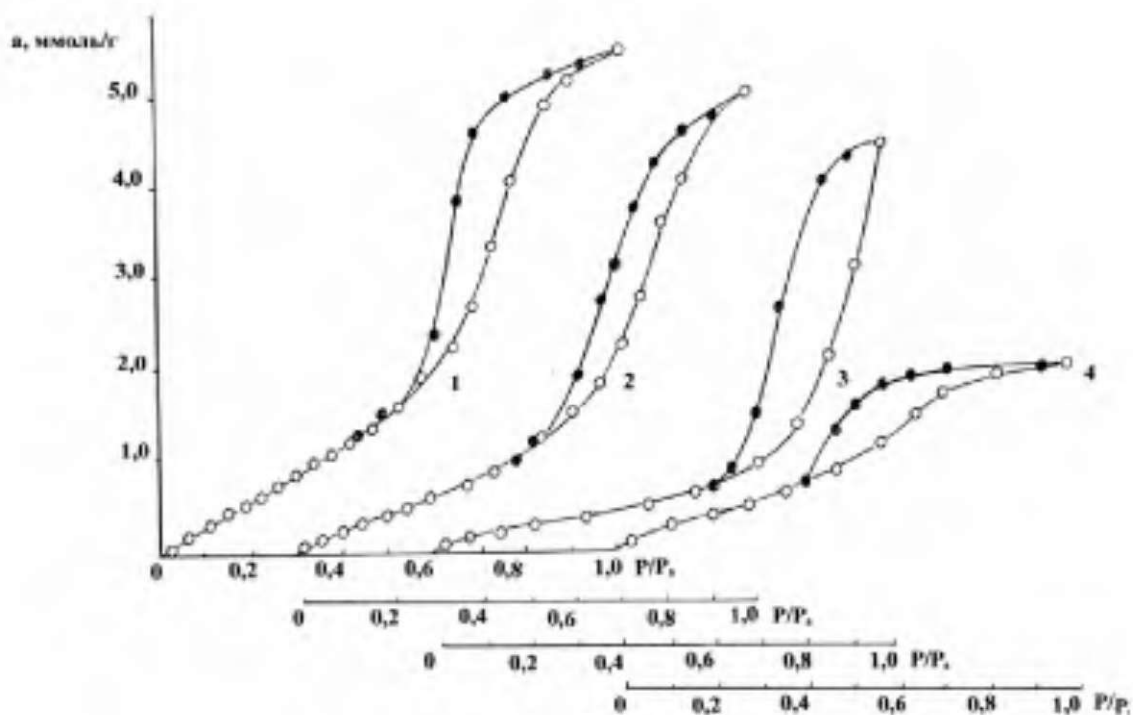


Рис. 1. Ізотерми адсорбції парів н-гексану, виміряні при 20°C на зразках полі(3-амінопропіл)силоксанів: крива 1 – зразок I; крива 2 - зразок IX; крива 3 - зразок II, крива 4 - зразок III (нумерація зразків і умови їх одержання наведені в табл. 1.)

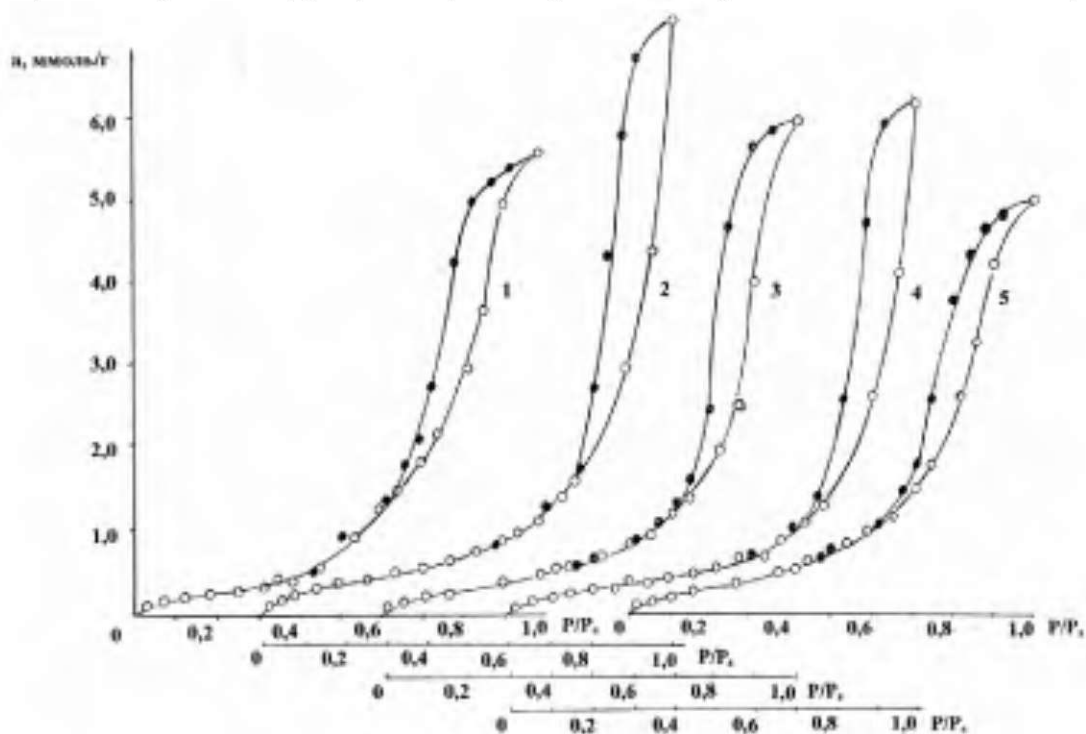


Рис. 2. Ізотерми адсорбції парів н-гексану, виміряні при 20°C на зразках полі(3-амінопропіл)силоксанів: крива 1 – зразок IV; крива 2 - зразок V; крива 3 - зразок VI; крива 4 - зразок VII; крива 5 - зразок VIII

Таблиця 1

## Структурно-адсорбційні характеристики ПАПС (гексан, 20°C)

Зразок	Температура синтезу, °C	[NH <sub>2</sub> ], ммоль/г	Органічна добавка	S <sub>штг.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>сорб.</sub> , см <sup>3</sup> /г
I	2-3	3,4	-	242	0,73
II	2-3	3,6	Етанол	93	0,59
III	2-3	2,8	ДМФА	125	0,27
IV	Кімнатна	3,7	Метанол	100	0,67
V	Кімнатна	3,6	Етанол	104	0,94
VI	Кімнатна	3,3	Н-пропанол	93	0,78
VII	Кімнатна	3,3	Н-бутанол	85	0,81
VIII	Кімнатна	3,4	Ацетонітрил	98	0,67
IX"	Кімнатна	3,8	-	153	0,63

" -Час старіння гелю складав 168 год.

При розгляді ізотерм також можна зробити висновок, що для більшості зразків, які отримані в присутності органічних розчинників, спостерігається більш плавне заповнення поверхні адсорбованими молекулами в початковій області відносних тисків. Воно може обумовлюватись більшою однорідністю часточок за розміром, які утворюють структуру відповідних ксерогелів.

Таким чином, вивчення впливу неводних розчинників, які вводяться до стадії гелеутворення під час отримання ПАПС сорбентів, показало, що:

1. утворювані речовини мають практично постійний склад;
2. у випадку розчинників з більш сильними донорними властивостями зменшується доступність поверхневих аміногруп;
3. на відміну від поліорганосилоксанових сорбентів з алкільними та аналогічними функціональними групами [3], завжди спостерігається зниження питомої поверхні;
4. варіюючи природу органічної добавки, можна цілеспрямовано впливати на зміну структурно-адсорбційних характеристик отриманих сорбентів.

Автори вдячні програмі ІНТАС (ЄС) за фінансову підтримку цієї роботи за грантом №94-4612.

## РЕЗЮМЕ

Досліджено вплив метанолу, етанолу, н-пропанолу, н-бутанолу, диметилформаміду, ацетонітрилу на пористу структуру полі(3-амінопропіл)силоксану. Варіюючи природу органічної добавки, можна змінювати структурно-адсорбційні характеристики сорбентів. Питома поверхня змінюється від 242 до 85 м<sup>2</sup>/г, а сорбційний об'єм – від 0,27 до 0,94 см<sup>3</sup>/г.

## РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние метанола, этанола, н-пропанола, н-бутанола, диметилформамида, ацетонитрила на пористую структуру поли(3-аминопропил)силоксана. Варьируя природу органической добавки, можно изменять структурно-адсорбционные характеристики адсорбентов. Удельная поверхность изменяется от 242 до 85 м<sup>2</sup>/г, а сорбционный объём – от 0,27 до 0,94 м<sup>3</sup>/г.

## SUMMARY

The influence of additions of methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, dimethylformamide and acetonitrile during gel formation of poly(3-aminopropyl)siloxane have been investigated. Absorbents with different pore structure have been synthesized using above additions. The changing of the square areas was from 240 м<sup>2</sup>/g to 85 м<sup>2</sup>/g and the volume sorbed values – from 0,27 cm<sup>3</sup>/g to 0,94 cm<sup>3</sup>/g.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. ч. 1, С. 416 ; ч. 2, С. 712.
2. A.S.Patil, D.G.Wirth, Jr., J.L.Yeager, патент ФРГ № 2131941 (W.R.Grace Co.), 1970.
3. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988. С. 192.
4. Матковский А.К. Авторефер. дисс. ... канд. хим. наук. Киев, 1992.
5. Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е. А.с. СССР № 182719 (1966).
6. Zub Yu.L. and Parish R.V. //Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V.99 P.285-299.
7. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V.60. P.309.
8. Zub Yu.L., Kovaleva L.S., Zhmud B.V., Orlik S.N., Uzunov I., Simeonov D., Klisurski D., Teocharov L. //Proc.7<sup>th</sup>. Int. Symp. Heterog. Catal. Bourges, Bulgaria, 1991. Part 1. P.557-561.
9. Khatib I.S., Parish R.V. // J. Organometal. Chem. 1989. V.369.P.9-16.
10. Stechenko O.V., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Parish R.V. // J. Mater. Chem. (in press).
11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С.216-369.
12. Комаров В.С., Дубицкая И.Б.. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. С. 45-111.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1988. С.121-207.

*Р.О. Петріна, Є..М. Кісельов, В.П. Новіков, Х.І. Гаргай*

*ДУ "Львівська політехніка"*

УДК 541.64

## СТВОРЕННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРОСФЕР, СУЧАСНІ МОЖЛИВОСТІ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНУ НА ЇХ ОСНОВІ

В даний час спостерігається великий інтерес до створення функціональних матеріалів для біотехнології та медицини. Монодисперсні полімерні мікросфери мікронного розміру з різними функціональними групами на поверхні є цікавим об'єктом досліджень, оскільки можуть бути використані в різних сучасних технологіях, а саме для створення сучасних систем імунодіагностики [1], селективного розділення білкових сумішей [2] та направленої транспорту ліків [3]. Велике значення має структура їх поверхневого шару, його морфологія і функціональність. Тому створення нових полімерних носіїв, які б задовольняли практичні потреби вищевказаних напрямків, має велике значення.

Метою даної роботи є створення нових монодисперсних латексів з функціональними реакційноздатними групами на поверхні; вивчення процесу їх синтезу та механізму їх формування; розгляд адсорбції поверхнево-активних сполук на поверхні полістирольних мікросфер, характеристика адсорбції і наступне формування латексу; обговорення можливості молекулярного дизайну реакційноздатних макромолекул та зв'язку між синтезом, властивостями та функціональністю. В даній роботі наведено результати залежностей між природою, кількістю ПАР і реологічними характеристиками водних дисперсій, сформованих за їх участю.

Монодисперсні латекси отримано шляхом беземульгаторної полімеризації у водному середовищі. В якості мономеру було взято стирол, який очищали від стабілізатора подвійною перегонкою. Як ініціатор взято персульфат калію (ПК) марки «хч» без додаткової очистки. При цьому розмір частинок регулюється концентрацією мономеру і ініціатора. Полімеризація здійснювалась методом гомогенної нуклеації при 80°C і перемішуванні з частотою обертання мішалки від 200 до 500 об/хв. Концентрація персульфату калію змінювалась в межах 20,0-24,8 кмоль/л. Вибір об'ємного співвідношення мономер/водна фаза визначався умовами отримання стабільних в процесі синтезу суспензій. Концентрацію мономеру змінювали в