

УДК 541; 678.8; 678:66.08/09

*О.С. М'ягkota^a, Н.Є. Мітіна^a, В.В. Вістовський^b, О.В. Шаповал^a, А.С. Волошиновський^b,
П.М. Жмурін^c, О.С. Заїченко^a*

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ФТОРИДІВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ В ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

^aНаціональний університет «Львівська політехніка»

^bЛьвівський національний університет імені Івана Франка

^cІнститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків

В даній роботі досліджено синтез наночастинок, який відбувається в результаті реакції обміну катіонів в локальних міцелоподібних зонах їх підвищеної концентрації, утворених поверхнево-активними олігомерами у воді. Наявність поверхнево-активного олігопероксиду в розчині при нуклеації наночастинок BaF_2 приводить до зменшення їх розміру та помітного звуження розподілу за розміром. Природа, структура, молекулярна маса і поверхнева активність, використовуваних темплатів має визначальний вплив на розміри та розподіл наночастинок BaF_2 і CaF_2 за розміром.

Ключові слова: темплат, наночастинок, поверхнево-активні олігопероксиди, фториди лужноземельних металів.

Вступ

Полімери становлять величезний інтерес для створення нанокompозитів і контролю їх структури і властивостей. Сучасні технології хімічного синтезу забезпечують практично необмежені можливості для управління складом і структурою молекул, надаючи необхідні властивості створюваним матеріалам. У даний час розроблено багато методик отримання об'ємних полімерних композитів, наповнених наночастинками. У більшості випадків такі матеріали є неоднорідними системами з хаотичним розподілом наночастинок. Це ускладнює їх використання внаслідок відсутності відтворюваності властивостей і можливого агрегування наночастинок. Тому в даний час основна увага приділяється методам контрольованого синтезу нанокompозитів із заданою/керованою структурою. Адсорбція ПАР на утворювані наночастинки супроводжується формуванням органічної оболонки на мінеральне ядро і приводить до пониження поверхневого натягу на межі розподілу фаз, стабілізації утворюваних частинок від їх агрегації, гальмуванню зростання, а також модифікації частинок в момент виділення твердої фази.

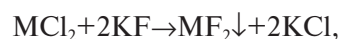
Забезпечення найкращих керованих фізико-хімічних властивостей наночастинок може бути досягнуте, якщо здійснювати модифікацію поверхні наночастинок в процесі їх синтезу на стадії початку кристалізації первинних частинок. Особливо це відноситься до наночастинок, отриманих шляхом осадження з розчину [1]. Розміри одержаних наночастинок залежать від співвідношення швидкостей утворення зародків кристалізації і зростання кристалів [2]. Одним з найбільш перспективних підходів для цілеспрямованого дизайну наночастинок під задачі, які висуваються сучасною технологією, є модифікація поверхні частинок ковалентним приєднанням полімерних ланцюгів [3]. Для такої цільової модифікації поверхні нанорозмірних та колоїдних матеріалів все більше застосовуються методи активації поверхні наповнювачів сполуками, які містять функціональні групи (вінільні, пероксидні, гідрпероксидні групи та азозмісні фрагменти), здатні до полімеризації та генерування вільних радикалів [4–6].

Кристали фторидів лужноземельних металів (ЛЗМ) широко застосовуються в техніці як швидкодіючі і радіаційно-міцні сцинтиляційні детектори для позитронно-емісійної томографії, ядерної калориметрії, γ -спектроскопії [7]. Механічні властивості цих кристалів вивчалися в роботах [8,9]. Зокрема, нанолюмінофори $BaF_2:Ce$ (середній розмір приблизно 40 нм) забезпечують високу люмінесцентну здатність [10] та випромінюють в УФ діапазоні (350–400 нм). Енергія α -випромінювання в наночастинках фторидів

ЛЗМ дозволяє генерувати сцинтиляційні фотони виключно з високих енергій збудження γ -випромінювання нанолюмінофорів [11]. Нанорозмірні люмінофорні порошки BaF_2 , укладені в полімерну матрицю можуть забезпечити поліпшену продуктивність сцинтиляційного матеріалу. Наночастинки CaF_2 доповані Tb^{3+} володіють яскравою зеленою люмінесценцією, що може бути використано для отримання біологічних міток [12].

Експериментальна частина

Утворення наночастинок відбувається в результаті реакції обміну катіонів в локальних міцелоподібних зонах їх підвищеної концентрації, які утворюються поверхнево-активними олігомерами у воді за реакцією для катіонів лужних, лужноземельних та рідкісноземельних елементів:



де М – Барій або Кальцій.

Розчин солей рідкісноземельних металів (РЗМ) додавали краплями з контрольованою швидкістю до солі калій фториду, розчиненої у водно-лужному розчині поверхнево-активних функціональних олігопероксидів. В результаті одержували дрібнодисперсний осад. Його виділяли центрифугуванням і багаторазово промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН, а потім ацетоном. Одержані в результаті наночастинки фторидів ЛЗМ сушили під вакуумом до постійної ваги.

Для формування міцелоподібних колоїдних структур, які виконували роль темплатів при синтезі наночастинок, були використані поверхнево-активні гетерофункціональні олігопероксиди (ГФО). Синтез здійснювали в цільнопаєних каліброваних дилатометрах об'ємом від 15 до 50 мл з ціною поділки 0,05 мл. Дилатометри перед та після завантаження реагентів охолоджували, вакуумували, заповнювали аргоном та запаювали. Температуру процесу підтримували за допомогою водяного термостату з точністю $\pm 0,1^\circ C$. Хід процесу контролювали за показами дилатометра. Для перевірки точності показів дилатометра додатково були проведені гравіметричні дослідження конверсії мономера після охолодження дилатометра і вивантаження реакційної маси. Концентрація динітрилу азобісізомаєляної кислоти (N,N' -азо-ізобутиронітрил, ДАК) становила 0,05 моль/л. Ініціатор розчиняли в етилацетаті і переносили у дилатометр, в який було попередньо завантажено розчин мономерів. Сумарна концентрація становила 4 моль/л. Одержані ГФО виділяли та сушили при кімнатній температурі, потім під вакуумом до постійної маси. Очищення лінійних ГФО від

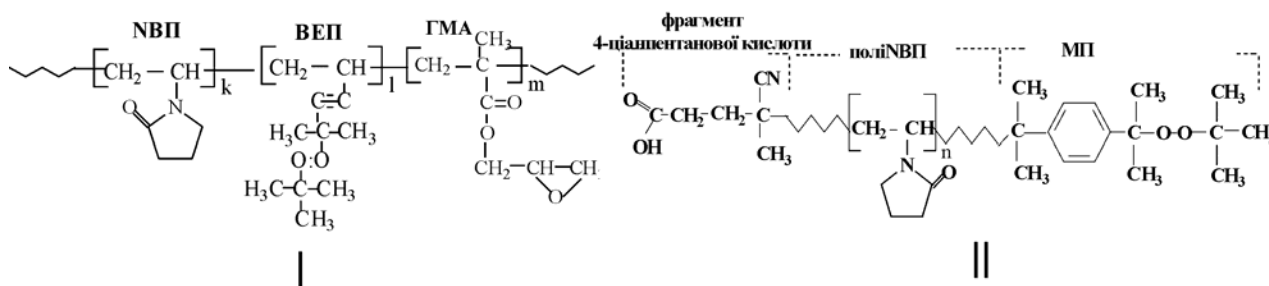


Рис. 1. Реакційноздатні пероксидовмісні модифікатори поверхні:

I – оліго(N-вініл-2-піролідон (NBП) – 2-третбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР) – гліцидилметакрилат (ГМА)), де $k=82\%$, $l=8\%$, $m=10\%$, $M_n \sim 2000$ г/моль;

II – оліго (COOH (фрагмент 4-ціанпентанової кислоти) – полі NBП – монопероксин (МП)), де $[COOH]=0,3\%$, $[МП]=1,7\%$, $[поліNBП]=98\%$, $M_n \sim 15000$ г/моль

залишків мономерів здійснювали багаторазовим переосадженням із ацетонових розчинів в гексан. Нижче приведені структури та основні характеристики гетерофункціональних олігопероксидів (рис. 1).

Фазовий склад та розмір нанокристалів досліджували на рентгенодифрактометрі ДРОН-3 з використанням методу відомої добавки [13]. Висушений у ексікаторі зразок диспергували у вазеліні та знімали дифракційний спектр в діапазоні $0-2\theta$ (рад.). Як джерело випромінювання використовували ізотоп: CoK_{α} , з довжиною хвилі $\lambda=1,7902$ Å. Для визначення розмірів наночастинок та їх розподілу використано метод малокутового рентгенівського розсіяння. Моделювання кривих інтенсивності та розрахунок функцій розподілу проводилось в рамках моделі полідисперсних сферичних частинок (програма GNOM, Інститут кристалографії РАН, Москва).

Вміст полімеру на поверхні мінеральних наночастинок визначали методом елементного аналізу [14]. Перед елементним аналізом частинки були піддані екстракції в апараті Сокслета протягом 6–8 год (розчинник – ацетон).

Результати і їх обговорення

Наявність поверхнево-активних речовин в зоні нуклеації наночастинок при їх темплатному синтезі обмежує їх зростання в результаті адсорбції та блокування активних центрів. Як видно з рис. 2, наявність поверхнево-активного ГФО у розчині при нуклеації наночастинок BaF_2 приводить до зменшення їх розміру та помітного звуження розподілу за розміром, на відміну від наночастинок BaF_2 , одержуваних нуклеацією без поверхнево-активного темплату.

Рентгеноструктурні дослідження показали (рис. 3), що, наявність ГФО при нуклеації наночастинок BaF_2 забезпечує утворення переважно монодисперсних наночастинок. Очевидно, менший розмір та вужчий розподіл наночастинок за розміром при їх нуклеації в присутності ГФО протягом доби свідчить про ефективну стабілізацію наночастинок адсорбованими молеку-

лами ГФО, які запобігають їх агрегації.

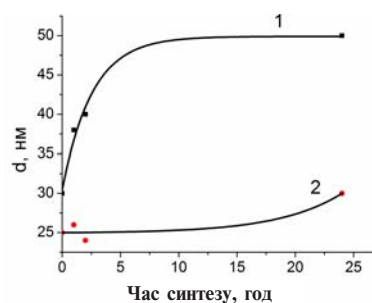


Рис. 2. Залежності розмірів наночастинок BaF_2 , одержаних без темплату (1) та в присутності оліго(NBП-ко-ВЕР-ко-ГМА) при концентрації в розчині – 2% (2), від часу синтезу (за результатами рентгеноструктурного аналізу)

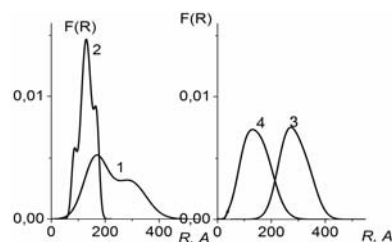


Рис. 3. Функції розподілу радіусів наночастинок BaF_2 , одержаних без ГФО (1,3) та в присутності 0,5% оліго(ВЕР-ко-ВЕР-ко-ГМА) (2,4) за різний час, за розміром радіусів: 1,2–0 год, 3,4–24 год

Природа, перш за все, структура, молекулярна маса і, відповідно, поверхнева активність, використовуваних як темплатів при синтезі ГФО має визначальний вплив на розміри та розподіл наночастинок CaF_2 за розміром (рис. 3, 4).

У частинок, одержаних у присутності $COOH$ -оліго(NBП)-МП, основний внесок у формування картини розсіяння вносять частинки більших розмірів. Із гістограм розподілу наночастинок отриманих в присутності $COOH$ -оліго(NBП)-МП видно (рис. 4), що об'ємна доля частинок радіусом $R \approx 210$ Е дорівнює 80%. В той же час частинки, одержані в присутності цього

ГФО як темплату, характеризуються звуженим розподілом за розміром. Навпаки, частинки, отримані в присутності оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА) мають вдвічі менший розмір, але більш полідисперсний характер розподілу частинок за розміром. Причиною цих розбіжностей є різниця поверхневої активності та міцелярних структур, утворених ГФО, в яких відбувається нуклеація частинок, обумовлена їх різними структурами та величинами молекулярних мас. Із ізотерм поверхневого натягу водних розчинів ГФО (рис. 5) видно, що СООН-оліго(НВП)-МП з молекулярною масою $M_n=15000$ г/моль є менш поверхнево-активним ніж оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА) з молекулярною масою $M_n=2000$ г/моль. Значення критичних концентрацій утворення ними міцелоподібних структур також суттєво відрізняються та свідчать, на нашу думку, що при однаковій концентрації ГФО, використовуваного як темплату, СООН-оліго(НВП)-МП утворює меншу кількість, більших та відносно однорідних за розміром міцелярних структур ніж ГФО оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА). Останній внаслідок більшої поверхневої активності, але композиційно неоднорідних за довжиною та функціональністю ланцюгів, молекул утворює більшу кількість полідисперсних за розміром та будовою міцелоподібних структур при тій самій концентрації. Це і визначає різницю розмірів та розподілів за розмірами частинок, утворених в міцелярних структурах двох різних за будовою ГФО.

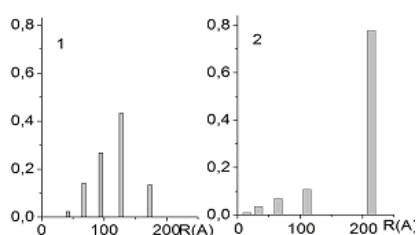


Рис. 4. Гістограми розподілу наночастинок CaF_2 , одержаних у присутності 2,5% оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА) (1) та СООН-оліго(НВП)-МП (2)

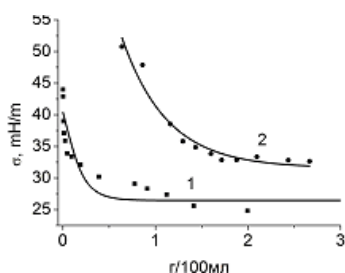


Рис. 5. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА) (1) та СООН-оліго(НВП)-МП (2)

В результаті темплатного синтезу при нуклеації мінеральних частинок в колоїдних зонах, утворених ГФО, на їх поверхню адсорбуються та утворюють функціональну оболонку молекули поверхнево-активних ГФО. Дослідження закономірності адсорбційної модифікації поверхнево-активними ГФО поверхні частинок мінеральних солей фторидів, одержаних нуклеацією, але у відсутності ГФО як темплатів при синтезі, зображені на рис. 6.

Можна бачити (рис. 6,а та 6,б), що зі збільшенням концентрації олігопероксидних ПАР у розчині при синтезі частинок зменшується розмір частинок і збільшується величина сорбованого олігопероксиду. Величина площадки на поверхні наночастинок, яка припадає на молекулу адсорбованого ГФО (рис. 6,в), і щільність пакування молекул в адсорбційному шарі на поверхні наночастинок залежать від величини адсорбції та природи поверхнево – активної речовини. Площадка на адсорбовану молекулу олігопероксиду при збільшенні його концентрації у розчині зменшується до певного критичного значення. Площа 2,3–2,9 nm^2 є необхідною для незворотного зв'язування молекул олігопероксиду з молекулярною масою 2000 г/моль з поверхнею наночастинок фторидів лужноземельних елементів при їх модифікації адсорбцією із розчину. Мінімальна площадка поверхні частинки, що приходить на молекулу олігопероксиду з молекулярною масою 15000 г/моль, становить $\sim 45 \text{ nm}^2$.

Висновки

Темплатний синтез наночастинок в присутності поверхнево-активних функціональних олігопероксидів забезпечує контроль розміру, розподілу за розміром та функціональності наночастинок внаслідок підвищеної адсорбційної їх здатності під час нуклеації. Конформація адсорбованої на поверхні молекули олігопероксиду та кількість зв'язків, утворених ним з поверхнею наночастинок, визначаються переважно природою поверхні та концентрацією, тобто конформацією олігомерної молекули гетерофункціональних олігопероксидів в розчині.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Hond R.* Pigment-Dispergierung im Kreislauf-Prozess. // *Farbe & Lack.* – 1990. – Vol.96. – Iss.12. – P.957-960.
2. *Vincenzo T.L.* Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems. *Nanostructure Science and Technology* – New York: Springer, 2006 – 167 p.
3. *Magnetosensitive Immunosorbents Modified by Covalent Coupling of Immunoglobuline with Nanocomposites Surface* / L.S. Semko, L.P. Storozhuk, N.V. Abramov, P.P. Gorbyk // *Physics and chemistry of solid state.* – 2010. – Vol.11. – Iss.4. –

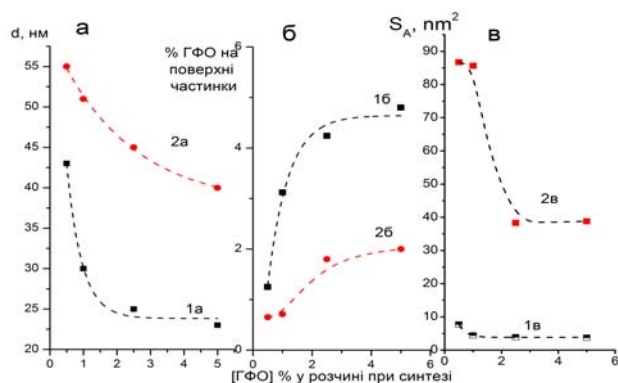


Рис. 6. Залежність розміру частинок (а), величини адсорбції ГФО (б) та величини площадки ГФО на поверхні наночастинок (в) від концентрації оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА) (1) та СООН-оліго(НВП)–МП (2) в розчині при темплатному синтезі наночастинок BaF₂

P.1017-1023.

4. Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O. Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis // *Macromolecular Symposium. Reactive Polymer.* – 2001 – Vol.164. – P.25-47.

5. Tokarev V.S., Voronov S.A., Adler H.-J. P. Application of peroxide macroinitiators in core-shell technology for coating improvements // *Macromolecular Symposia.* – 2002 – Vol.187. – Iss.1. – P.155-164.

6. Tsubokava N., Hayashi S. Surface modification of carbon microbeads by the grafting of copolymers // *J. of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* – 1995 – Vol.32. – Iss.3. – P.525-535.

7. Оптические материалы для инфракрасной техники / Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н. и др. – М.: Наука, 1965. – 335 с.

8. Liu T.S., Li C.H. Plasticity of Barium Fluoride Single Crystals // *J. of Applied Physics* – 1964 – Vol.35. – Iss.11. – P.3325-3330.

9. Valkovsky S. Mechanical properties and mobility of dislocations in single crystals of barium fluoride // *J. of Strength of Materials* – 1970 – Vol.6 – P.10-15.

10. Barta M.B. Gamma Ray Scintillators via BaF₂:Ce Nanopowders // *J. of Undergraduate Materials Research* – 2010 – Vol.4. – P.26-29.

11. Golovin A.V. Mechanism of short-wavelength luminescence of barium fluoride // *Optics and Spectroscopy.* – 1988 – Vol.65 – P.102.

12. Quan Z., Yang D., Yang P. Uniform colloidal alkaline earth metal fluoride nanocrystals: nonhydrolytic synthesis and luminescence properties // *J. of Inorganic Chemistry.* – 2008. – Vol.47. – Iss.20. – P.9509-9517.

13. Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых материалов. – М.: Мир, 1965. – 123 с.

14. Климова М.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975 – 224 с.

Надійшла до редакції 17.10.2014

TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF ALKALINE EARTH METAL FLUORIDES IN PRESENCE OF OLIGOPEROXIDE SURFACTANTS

O.S. Miagkota^a, N.E. Mitina^a, V.V. Vistovskiy^b, A.V. Shapoval^a, A.S. Voloshynovskiy^b, P.N. Gmurin^c, A.S. Zaichenko^a

^aLviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^bIvan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

^cInstitute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

In this paper the synthesis of BaF₂ and CaF₂ nanoparticles is discussed. The synthesis occurs via cations exchange reaction in micellar zones formed by oligomeric surfactants in water. The heterofunctional oligoperoxide surfactants serve as soft templates in nanoparticles synthesis. The presence of oligoperoxide surfactants in solution results in decreasing the BaF₂ nanoparticles sizes and significant narrowing the size distribution. The particles size was determined on the basis of X-ray diffraction analysis using the Scherrer equation. The nature, structure, molecular weight and surface activity of oligomers applied as the templates affect the size and the size distribution of BaF₂ and CaF₂ nanoparticles obtained. The features of the adsorptive modification of BaF₂ nanoparticles surface by oligoperoxides are investigated. The area on the nanoparticle surface that is occupied by the adsorbed oligomers molecule as well as the packing density of molecules in an adsorptive layer depends on the adsorption value and nature of oligomeric surfactants. The area on the nanoparticle surface that is occupied by the adsorbed oligomers molecule drops to some critical value with an increase in the oligomer content in solution.

Keywords: template synthesis; nanoparticles; oligoperoxide surfactants; fluorides; alkaline earth metals.

REFERENCES

- Hond R. Pigment-Dispergierung im Kreislauf-Prozess. *Farbe und Lack*, 1990, vol. 96, no. 12, pp. 957-960. (in Germany).
- Vincenzo T.L. Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems. *Nanostructure Science and Technology*, 2006, vol. 17, p. 167.
- Semko L.S., Storozhuk L.P., Abramov N.V., Gorbyk P.P. Magnetosensitive immunosorbents modified by covalent coupling of immunoglobuline with nanocomposites surface. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2010, vol. 11, no. 4, pp. 1017-1023.
- Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O. Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis. *Macromolecular Symposium. Reactive Polymer*, 2001, vol. 164, pp. 25-47.
- Tokarev V.S., Voronov S.A., Adler H.-J. P. Application of peroxide macroinitiators in core-shell technology for coating improvements. *Macromolecular Symposia*, 2002, vol. 187, no. 1, pp. 155-164.
- Tsubokava N., Hayashi S. Surface modification of carbon microbeads by the grafting of copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 1995, vol. 32, no. 3, pp. 525-535.
- Voronkova E., Grechyshnikov B., Dustler G., Petrov I., Оптические материалы длѣя инфракрасной техники [Optical materials for infrared imaging]. Nauka, Moscow, 1965, 335 p. (in Russian).
- Liu T.S., Li C.H. Plasticity of barium fluoride single crystals. *Journal of Applied Physics*, 1964, vol. 35, no. 11, pp. 3325-3330.
- Valkovsky S. Mechanical properties and mobility of dislocations in single crystals of barium fluoride. *Journal of Strength of Materials*, 1970, vol. 6, pp.10-15.
- Barta M.B. Gamma ray scintillators via BaF₂:Ce nanopowders. *Journal of Undergraduate Materials Research*, 2010, vol. 4, pp. 26-29.
- Golovin A.V. Mechanism of short-wavelength lumi-

nescence of barium fluoride. *Optics and Spectroscopy*, 1988, vol. 65, p. 102.

12. Quan Z., Yang D., Yang P. Uniform colloidal alkaline earth metal fluoride nanocrystals: nonhydrolytic synthesis and luminescence properties. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 47, no. 20, pp. 9509-9517.

13. Braun G., *Rentgenovskie metody izucheniia i struktura glinistyx materialov* [X-ray methods for studying the structure and clay materials]. Mir, Moscow, 1965. 125 p. (*in Russian*).

14. Klymova M.A., *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii* [Basic micromethods of analysis of organic compounds]. Khimiya, Moscow, 1975. 224 p. (*in Russian*).