

Гидродинамические характеристики сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров и нанокомпозитов на их основе

Цветков Н. В.¹, Губарев А. С.², Сеньчукова А. С.³, Серкова Е. С.⁴, Шифрина З. Б.⁵

¹Цветков Николай Викторович / Tsvetkov Nikolay Victorovich – доктор физико-математических наук, профессор;

²Губарев Александр Сергеевич / Gubarev Alexander Sergeevich – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель;

³Сеньчукова Анна Сергеевна / Senchukova Anna Sergeevna – магистрант, кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров,

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург;

⁴Серкова Елена Сергеевна / Serkova Elena Sergeevna – младший научный сотрудник;

⁵Шифрина Зинаида Борисовна / Shifrina Zinaida Borisovna – доктор химических наук, лаборатория макромолекулярной химии, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российская академия наук, г. Москва

Аннотация: проведен синтез сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров и получены композиты полимера с оксидом железа методом высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа (III) в присутствии исходного полимера. Установлены гидродинамические характеристики синтезированных образцов в растворах тетрагидрофурана. Методом скоростной седиментации проведено сопоставление распределений исходного полимера и композита, полученного на его основе. Определены молекулярные массы и размеры синтезированных объектов.

Abstract: the hyperbranched pyridylphenylene polymers were synthesized and the polymer composites with iron oxides were prepared by high temperature dissociation of tris(acetylacetonato)iron(III) with addition of initial polymer. The hydrodynamical characteristics of the synthesized samples were studied in tetrahydrofuran solutions. By means of velocity sedimentation the comparison of distributions for initial polymer with its composite was performed. The molecular masses and hydrodynamic diameters were determined for the synthesized samples.

Ключевые слова: металлические наночастицы, сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры, характеристики предельно разбавленных растворов, гидродинамические размеры, молекулярные массы.

Keywords: metal nanoparticles, hyperbranched pyridylphenylene polymers, dilute solutions properties, hydrodynamic diameters, molecular masses.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы (НЧ) привлекают внимание исследователей из-за многочисленных приложений в широком спектре областей (технологической, медицинской, фармацевтической и др.). Так, например, на их основе создаются накопители высокой плотности записи, магнитные биосенсоры, контрастные агенты для исследований ЯМР. Наночастицы, созданные на основе оксида железа, часто являются более предпочтительными среди НЧ на основе других металлов благодаря проявлению сильных магнитных свойств и стабильности в воздушной среде [1-3]. Исходя из этого, задача изучения свойств композитов в растворе на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров представляется чрезвычайно актуальной. Кроме того, композиты, состоящие из органической матрицы и наночастиц металла, являются перспективными катализаторами в реакциях тонкого органического синтеза. Присутствие магнитных частиц в подобных системах обеспечивает магнитное отделение и повторное использование катализатора [4]. Исследование конформационных и гидродинамических свойств таких композитов создаст необходимую экспериментальную и теоретическую базу для направленного синтеза и получения перспективных полимерных материалов с заданными физическими свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

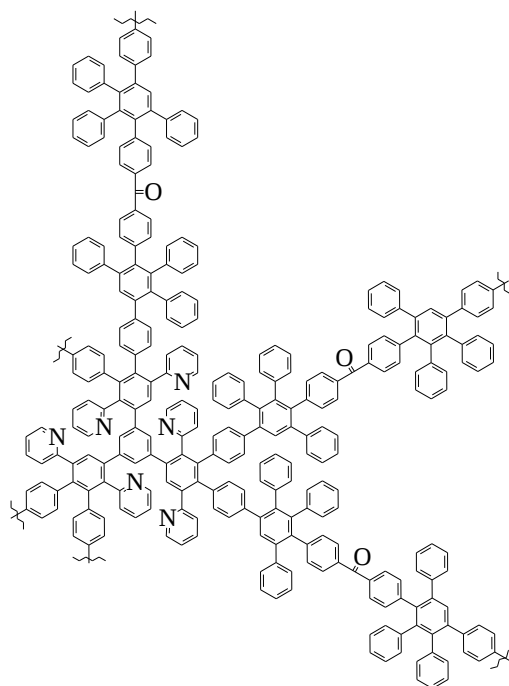
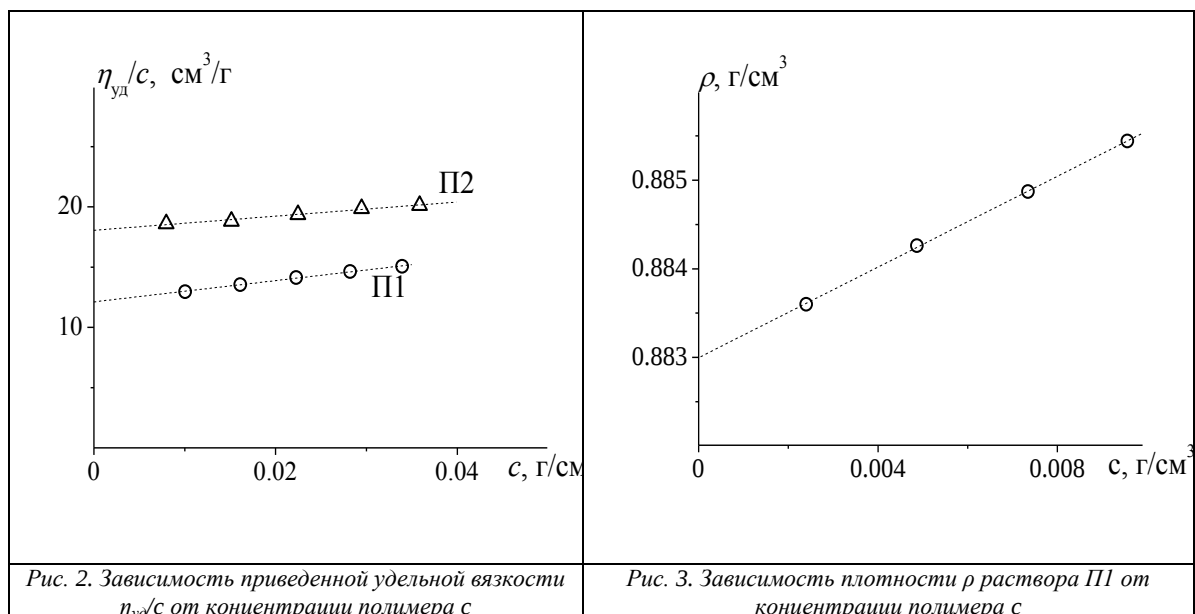


Рис. 1. Структурная формула сверхразветвленного пиридилфениленового полимера

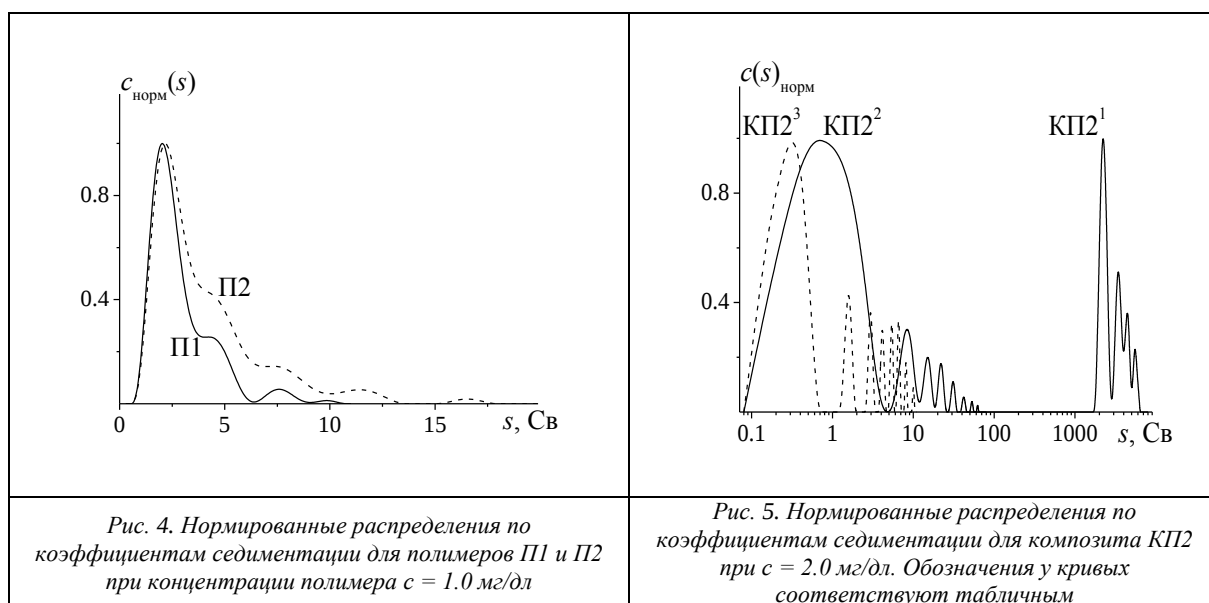
Сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры были синтезированы по реакции Дильса-Альдера с применением подхода A6 + B2. Подробное описание процедуры было приведено ранее [5]. Синтез полимера (П1, рис. 1) проводили при соотношении компонент A6:B2 = 1:1.5 и температуре 160°C в течение 6 ч. 20 мин (общая концентрация мономеров 0.01 моль/л). Полимер П2 был получен при тех же условиях, но из независимого синтеза. Синтез НЧ оксида железа (композита, КП2) проводился методом высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа (III) в присутствии полимера П2 (загрузка в граммах: ацетилацетоната железа (III):П1 = 0.353:0.148) в дибензиловом эфире (7 мл) [4]. Для приготовления растворов использовался тетрагидрофуран (ТГФ) (ХЧ, «Вектон»). Были определены характеристики растворителя при 25°C: динамическая вязкость $\eta_0=0.494$ сП и плотность $\rho_0=0.8824$ г/см³.

Использовали методы вискозиметрии, денситометрии и скоростной седиментации при изучении растворов образцов в ТГФ при 25°C. Подробное описание методов приведены в работах [6, 7]. Из экспериментов по изучению вязкого течения разбавленных растворов полимеров П1 и П2 была определена величина характеристической вязкости $[\eta]$ (рис. 2). Для разрешения результатов скоростной седиментации требуется величина удельного парциального объема $\bar{v}$, которая была получена по стандартной процедуре (рис. 3) путем определения плотностей раствора полимера [8]. В первом приближении величину $\bar{v} = (0.82 \pm 0.01)$ см³/г, найденную для полимера, считали эквивалентной и для композита. Данные метода скоростной седиментации были обработаны при помощи программы Sedfit с использованием модели непрерывного распределения $c(s)$ [9].



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определенные гидродинамические характеристики, описывающие сверхразветвленные полимеры, находятся в хорошем соответствии с данными, полученными ранее для похожих объектов (другой тип компонента В2) [6]. Это позволяет сделать вывод о близости конформаций этих полимеров и считать, что их гидродинамические характеристики подобны жестким непротекаемым частицам. На рис. 4 представлены распределения коэффициентов седиментации для полимеров П1 и П2. Очевидно, что независимые синтезы, проведенные при одних и тех же условиях, приводят к появлению неоднородностей образца в области больших s , однако, с сохранением основной компоненты (рис. 4).



Молекулярные массы рассчитывали по формуле Сведберга [10, 11]:

$$M_{sf} = R[s]/[D]_{sf} \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $[s] = s_0 \eta_0 / (1 - \bar{\nu} \rho_0)$ и $[D]_{sf} = D_0 \eta_0 / T$ – характеристические коэффициенты седиментации (s_0) и диффузии (D_0), соответственно; T – абсолютная температура. Характеристический коэффициент диффузии оценивали из фрикционного отношения поступательного трения $(f / f_{sph})_0$ по результатам обработки Sedfit [9]:

$$[D]_{sf} = (k / (9\sqrt{2}\pi)) ((f / f_{sph})_0^{3/2} ([s]\bar{\nu})^{1/2}) \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики исследуемых полимеров и композитов в ТГФ при 25°C

Образец	$[\eta]$, см ³ /г	$s_0 10^{13}$, с	$(f/f_{sph})_0$	$D_{0sf} 10^7$, см ² /с	$A_0 10^{10}$, г см ² / (с моль)	$M_{sf} 10^{-3}$, г/моль	d_h , нм
П1	12.2	2.69	1.38	20.7	3.8	11.7	3.9
П2	16.0	3.10	1.31	20.9	4.4	13.4	4.2
КП2 ¹	-	3400	1.0	0.9	-	500 000	90
КП2 ²	-	3.7 27.0	1.34	6.8	-	18.0 360	4.6 12.0
КП2 ³	-	3.3	1.34	18.5	-	15.0	4.3

^{1,2,3} – скорость вращения ротора, об./мин: 1500(1), 15000(2), 42000(3)

Для проверки согласованности данных была рассчитана величина гидродинамического инварианта [12]:

$$A_0 = (R[D]_{sf}^2 [s][\eta])^{1/3} \quad (3)$$

Величина A_0 несколько завышена, что свидетельствует лишь о возможной качественной оценке коэффициентов диффузии на основе фрикционного отношения. Эффективной стратегией по дальнейшему изучению образцов с наблюдаемыми неоднородностями (рис. 4 и рис. 5) является их фракционирование с последующим привлечением независимого метода определения коэффициентов поступательного трения (например, методом динамического рассеяние света и/или изотермической диффузии).

Ввиду большой полидисперсности, при изучении скоростной седиментации композита КП2 использовался подход по осаждению образца на различных скоростях вращения ротора, об./мин: 1500, 15000, 42000, так называемая «дифференциальная седиментация» [10, 13]. Полученные гидродинамические характеристики приведены в Таблице.

Анализ данных скоростной седиментации КП2 приводит к выделению трех основных размеров в исследуемом растворе композита: так, на минимальной скорости вращения ротора (1500 об./мин.) седиментируют стабилизированные полимером агрегаты наночастиц оксида железа (90 нм), с увеличением скорости до 15000 об./мин в распределении появляется область, соответствующая одиночным стабилизированным наночастицам оксида железа (12 нм) и молекулам исходного полимера (4.6 нм); на наибольшей скорости 42000 об./мин седиментируют индивидуальные молекулы полимера (Табл. и рис. 4, 5). Следует отметить удовлетворительную корреляцию размеров исходного полимера, полученную из независимых экспериментов по изучению исходного полимера и комплекса.

По полученным данным можно оценить молекулярный вес композитов из скейлингового соотношения $S_K / S_{\Pi} = (M_K / M_{\Pi})^{0.667}$, где S_K и S_{Π} - коэффициенты седиментации, M_K и M_{Π} - молекулярные массы композита и полимера, соответственно (Таблица). Скейлинговый индекс $b_s=0.667$ установлен для компактных структур (дендримеры, глобулярные белки) [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры и их композиты с оксидом железа охарактеризованы методами молекулярной гидродинамики. Использован оригинальный способ седиментационного анализа сильно неоднородных образцов, в основе которого лежит вариация скорости вращения ротора. Это позволило определить рекордный диапазон размеров (молекулярных масс), представленный в образце композита провести его идентификацию: от единичных молекул полимера до агрегатов наночастиц.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (мол_нр №16-33-50134). Часть экспериментальных данных получена на оборудовании РЦ СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники».

Литература

1. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A. et al. Magnetically Recoverable Nanocatalysts // *Chem. Rev.*, **2011**. V. 111. № 5. P. 3036-3075.
2. Lu A. H., Salabas E. L., Schüth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. V. 46. № 8. P. 1222-1244.
3. Tietze R., Zaloga J., Unterweger H. et al. Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy // *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2015. V. 468. № 3. P. 463-470.

4. *Morgan D. G., Boris B. S., Kuchkina N. V. et al.* Multicore Iron Oxide Mesocrystals Stabilized by a Poly(phenylenepyridyl) Dendron and Dendrimer: Role of the Dendron / Dendrimer Self-Assembly // *Langmuir*, 2014. V. 30. № 28. P. 8543-8550.
5. *Kuchkina N. V., Zinatullina M. S., Serkova E. S. et al.* Hyperbranched pyridylphenylene polymers based on the first-generation dendrimer as a multifunctional monomer // *RSC Advances*, 2015. V. 5. № 120. P. 99510.
6. *Tsvetkov N. V., Gubarev A. S., Lebedeva E. V. et al.* Conformational and Hydrodynamic Parameters of Hyperbranched Pyridylphenylene Polymers // *Polym. Int.*, 2016 (*in press*, DOI: 10.1002/pi.5298).
7. *Pavlov G. M., Perevyazko I. Y. et al.* Conformation parameters of linear macromolecules from velocity sedimentation and other hydrodynamic methods // *Methods*, 2011. V. 54. № 1. P. 124-135.
8. *Kratky O., Leopold H., Stabinger H.* The determination of the partial specific volume of proteins by the mechanical oscillator technique // *Methods Enzymol.*, 1973. V. 27, P. 98-110.
9. *Schuck P.* Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling // *Biophys. J.* 2000. V. 78. № 3. P. 1606-1619.
10. *Scott D. J., Harding S. E., Rowe A. J.* Analytical Ultracentrifugation: Techniques and Methods. RSC Publishing: Cambridge, 2006. P. 587.
11. *Tsvetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel S. Y.* Structure of Macromolecules in Solution. The National Lending Library for Science and Technology: Boston, 1971. P. 762.
12. *Tsvetkov V. N.* Rigid-chain polymers. Consult. Bureau. Plenum.: London, 1989. P. 490.
13. *Schuck P., Zhao H., Brautigam C. A. Ghirlando R.* Basic Principles of Analytical Ultracentrifugation. CRC Press, 2016. P. 302.
14. *Pavlov G. M.* Normalized Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada relationships // *Polym. Sci. A.*, 2005. V. 47. № 10. P. 1129-1134.
15. *Tsvetkov N. V., Filippov S. K., Kudryavtseva T. M. et al.* Hydrodynamic properties of rigid pyridine-containing poly(phenylene) dendrimers in solutions // *Polym. Sci. A.*, 2006. V. 48. № 4. P. 450-455.