

УДК 544.23.057; 544.25.057; 544.77.051; 678.6/.7

А. І. Попадюк, Н. Ю. Соломко, А. С. Воронов, О. Г. Будішевська,  
С. М. Варваренко, В. Б. Вострес, С. А. Воронов

## КОВАЛЕНТНО ЗШИТІ КОЛОЇДОСОМИ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНИХ ПІКЕРІНГ-ЕМУЛЬСІЙ

Національний університет «Львівська політехніка»

Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo

Пероксидовані полістирольні латекси, частинки яких містять ковалентно прищеплений шар емульгатора-ініціатора полі (2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїнової кислоти) використані, як Пікерінг-стабілізатори для одержання пероксидованих Пікерінг-емульсій. На їх основі сформовано порожнисті або губчасті ковалентнозшиті колоїдосоми. Досліджено залежність стабільності Пікерінг-емульсії від значення рН водного середовища та залежність морфології синтезованих колоїдосом від умов синтезу.

### Вступ

Останнім часом особливу увагу привертають емульсійні системи, стабілізовані частинками субмікронного розміру. Відносно недавно в науковій літературі з'явилися оглядові публікації [1–3], в яких проаналізована стабілізація дисперсії двох взаємно-нерозчинних рідин твердими частинками колоїдних розмірів. Вперше поведінка дрібнодисперсних твердих частинок на межі розподілу фаз олія-вода була описана Пікерінгом та Рамсденом [4,5]. Велев [6,7] запропонував механізм самопорядкування колоїдних частинок на межі розподілу фаз олія-вода. Одержані емульсії отримали назву «Пікерінг-емульсії» [8]. «Пікерінг-емульсії» проявляють надзвичайно високу кінетичну та термодинамічну стійкість, порівняно з емульсіями, стабілізованими звичайними емульгаторами/стабілі-

заторами. Механізм стабілізації краплинок дисперсної фази колоїдними частинками подібний до стабілізації низькомолекулярними поверхнево-активними речовинами (нПАР). Однак, на відміну від нПАР, розміри колоїдних частинок значно більші, що зумовлює специфічність процесу емульгування та високу колоїдну стабільність емульсій [9,10]. Окрім своєї привабливості в застосуванні для покращення властивостей композицій вже існуючих емульсійних продуктів, «Пікерінг-емульсії» відкрили широкі можливості для створення на їх основі багатьох нових видів композитних матеріалів [11].

Структури, що формуються під час процесу емульгування гетерогенних систем колоїдними частинками, отримали назву «колоїдосоми» [8]. Сьогодні вже відомі «волохаті колоїдосоми» [12],

«чутливі колоїдосоми» [13,14], «карбонові нанотрубкосомы» [15], композитні колоїдосоми [15] тощо. У ряді робіт описано формування ковалентнозшитих колоїдосомних структур за радикальним чи конденсаційним механізмиами [16–18]. Показано, що колоїдосоми можуть мати структуру типу «ядро-оболонка», чи бути порожнистими [19]. Такі особливості їх будови, як: щільність упаковки колоїдних частинок на поверхні, товщина стінки, наявність ядра впливають на їх здатність сорбувати/десорбувати та переносити в собі різноманітні речовини [20]. Встановлено, що колоїдосомні структури добре придатні для інкапсуляції, транспортування та контрольованої доставки різних низькомолекулярних речовин, що може бути використано у харчовій, косметичній та лако-фарбовій галузях [21].

У даній роботі вперше описано метод формування пероксидованих Пікерінг-емульсій та ковалентнозшитих колоїдосом на їх основі через участь стабілізуючих пероксидованих колоїдних частинок у міжфазних радикальних реакціях ініціювання, передачі та рекомбінації. Раніше нами показана можливість одержання латексних частинок з пероксидними групами на поверхні методом емульсійної полімеризації з використанням пероксидовмісних полімерних поверхнево активних речовин – поліініціаторів-емульгаторів [22,23]. Також, нами раніше одержано пероксидовані мінеральні частинки ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , тощо) завдяки фізичній або хемосорбції пероксидних поверхневоактивних полімерів на їх поверхні [24,25]. Отже, одержання стабілізуючих колоїдних частинок (мінеральних та полімерних) з пероксидованою поверхнею відкриває нові можливості для створення принципово нових пероксидованих «Пікерінг-емульсій». Наявність в структурі поліініціатора-емульгатора пероксидної функції забезпечує не тільки ініціювання радикальної полімеризації але й прищеплення молекул емульгатора до поверхні латексних частинок. У цьому випадку процес десорбції ППАР стає неможливим і, крім того, латекси з прищепленими до поверхні ППАР набувають, як відомо, підвищеної стійкості до дії різноманітних чинників. Саме наявність на поверхні синтезованих латексних частинок прищеплених фрагментів ППАР з іоногенними та пероксидною функційними групами дозволяє використати їх для формування та стабілізації Пікерінг-емульсій.

Локалізація пероксидних макроініціаторів на міжфазній поверхні «Пікерінг-емульсії» дозволяє конструювати колоїдосоми з ковалентно зшитими стінками або формувати полімерні композити в тому числі наноккомпозити. Таким чином, формування колоїдосом на основі пероксидованих «Пікерінг-емульсій» включає наступні етапи: I. синтез пероксидованих латексних частинок як реакційноздатних блоків; II. локалізація одержаних пероксидованих латексних частинок на міжфазній

поверхні, тобто створення пероксидованої «Пікерінг-емульсії» типу олія-вода; III. формування колоїдосом за участю пероксидних груп на міжфазній поверхні.

### **Експериментальна частина**

#### *Матеріали*

Стирол (Ст) (Aldrich), бутилакрилат (БА) (Aldrich) перед використанням були очищені вакуумною перегонкою. Дивінілбензол (ДВБ) (Aldrich), динітрил-азо-біс-ізомасляна кислота (ДАК) (Aldrich), гексадекан (Aldrich) були використані без попередньої очистки. Кополімер полі(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїновий ангідрид) (ВЕР-МА) синтезовано за методикою [26], з наступними характеристиками: ВЕР/МА=[54,9/45,1];  $[\text{O}_{\text{акт}}]=4,3\%$ ;  $[\eta]=0,08$  дл/г;  $\text{MM}_n=5,20 \cdot 10^3$  г/моль;  $\text{MM}_w=5,56 \cdot 10^3$  г/моль. В лужному середовищі ( $\text{pH}=9-10$ ) відбувається гідроліз ВЕР-МА з утворенням поліініціатора-емульгатора ВЕР-МК полі(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота).

Синтез пероксидованих латексних частинок здійснювали емульсійною полімеризацією стиролу у присутності поліініціатора-емульгатора ВЕР-МК за температури 343 К та 353 К, при співвідношенні водної і олео-фаз 9/1 без використання додаткових коемульгаторів та ініціаторів. Як водну фазу використовували розчини ВЕР-МК, де вміст ВЕР-МК складав 0,67; 0,89 та 1,11 мас. % з  $\text{pH}=10$ . Водну та олео-фазу завантажували у реактор (об'ємом 20 мл), барботували аргоном протягом 10 хв при інтенсивному перемішуванні (700 об./хв) та термостатували за температури 343 К або 353 К до конверсії мономеру 96–98%. Конверсію мономеру контролювали гравіметрично. Середній діаметр та розподіл за розмірами частинок отриманих дисперсій визначали на приладі NICOMP 380 DLS zetasizer.

*Одержані пероксидовані латекси використовували для стабілізації «Пікерінг емульсій».*

#### *Очищення латексного полістиролу*

Пероксидовані полістирольні латекси руйнували багаторазовим заморожуванням-відтаненням за температури 255 К. Неприщеплений поліініціатор-емульгатор ВЕР-МК видаляли екстрагуванням водою.

Визначення вмісту ВЕР у складі кополімеру ВЕР-МА (ВЕР-МК) та латексному полімері проводили термогравіметричним методом та газорідинною хроматографією.

#### *Термогравіметричний метод*

Вміст ланок ВЕР у складі модифікованого полістиролу поліСт-ВЕР-МК оцінювали за інтенсивною втратою маси зразка полімеру, використовуючи дані кривої ТГ. Термогравіметричні дослідження проводили за допомогою дериватографа Q-1500D системи «Паулік-Паулік-Ердей». Сухий зразок кополімеру аналізували в динамічному

режимі в атмосфері кисню. Маса зразка становила 130 мг, швидкість нагрівання дорівнювала  $1,25^{\circ}/\text{хв}$ ; чутливість за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) – 50 мкВ, за термогравіметричною шкалою (ТГ) – 500 мг, за диференційною термогравіметричною шкалою (ДТГ) – 100 мкВ.

#### Газо-рідинна хроматографія (ГРХ)

Вміст ланок ВЕП (вміст активного кисню  $[O]_{\text{акт}}$ ) у кополімері ВЕП-МА (ВЕП-МК) та латексному пероксидованому полістиролі встановлювали за кількістю продуктів повного розкладу ланок ВЕП методом ГР хроматографії [27]. Визначення проводили на приладі «Селміхром» з колонками ( $3 \times 3000$  мм) з абсорбентом Yperlon super (фракція 0,125–0,160 мм), модифікованим 5% Carbowax 40M, швидкість потоку газу-носія (гелію) – 25 мл/хв за наступних температур: випарник 325 К, термостат колонок – 343 К, детектор – 393 К. Концентрації продуктів повного розкладу пероксидних фрагментів ВЕП (пропанону та 2-метил-2-пропанолу) визначали методом внутрішнього стандарту. Як стандарт використовували хлороформ для ГРХ [28].

#### Формування пероксидованих Пікерінг-емульсій та колоїдосом на їх основі

##### Формування пероксидованої Пікерінг-емульсії

Водну та олео-фази перемішували на дисперсаторі «Аггов 6000» при 6000 об./хв в пульсуючому режимі (1 хв перемішування +30 с пауза) протягом 8,5 хв. Як олео-фазу використовували розчин стиrolу та/чи бутілакрилату (мономери), дивінілбензолу (зшивач) у гексадекані (розчинник) при різних співвідношеннях мономер/зшивач/розчинник. Концентрація ініціатора ДАК в олео-фазі складала 1,0–3,0%.

Як водну фазу (дисперсійне середовище) використовували розведений полістирольний латекс з пероксидованою поверхнею частинок, із вмістом полімеру 0,36 мас.% та рН в межах від 4,0 до 5,0.

##### Формування колоїдосом

Отриману пероксидовану Пікерінг-емульсію переносили у реактор, барботували аргоном протягом 10 хв та термостатували за 353 К протягом 1,5-4 год.

Стабільність Пікерінг-емульсій оцінювали як частку об'єму (%) дисперсної олео-фази від загального об'єму олео-фази, який не розшарувався за кімнатної температури протягом 15 хв після завершення перемішування.

##### Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) латексних частинок та колоїдосом

СЕМ дослідження латексних частинок або колоїдосом проводили на приладі РЕМ 106И Selmi з камерою високого вакууму. Зразки колоїдосом багаторазово промивали ацетоном від залишків гексадекану, висушували за кімнатної температури на відновлених алюмінієвих пластинках та покри-

вали тонким шаром міді у вакуумі для подальших досліджень СЕМ. Латекс розводили водою у тисячу разів, наносили на відновлені алюмінієві пластинки, висушували за кімнатної температури та покривали тонким шаром міді у вакуумі для подальших досліджень СЕМ.

##### Оптична мікроскопія колоїдосом

Промиті (у ацетоні) та висушені колоїдосом наносили на предметне скло, додавали краплю імерсійної олії та досліджували, використовуючи оптичний мікроскоп Jenaval.

##### Результати та обговорення

Основним завданням роботи було отримання пероксидованих Пікерінг-емульсій типу олія-у-воді (о/в), стабілізованих пероксидованими полістирольними субмікронними латексними частинками та формування колоїдосом на основі таких Пікерінг-емульсій.

##### Синтез пероксидованого полістирольного латексу

Радикальною емульсійною полімеризацією стиrolу в присутності поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК було одержано пероксидований полістирольний латекс.

ВЕП-МК – це альтернатний кополімер, оскільки він одержується через лужний гідроліз ланок МА у макромолекулах альтернатного ВЕП-МА за нижченаведеною схемою (рис. 1). Унаслідок гідролізу макромолекула ВЕП-МА набуває властивостей аніонактивного поліелектроліту через формування карбоксилатних груп ( $\text{COO}^-$ ) та добре розчиняється у водних середовищах.

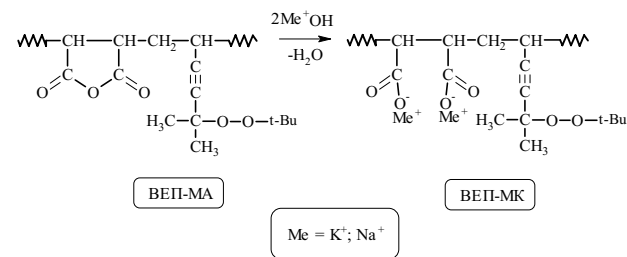


Рис. 1. Структурна схема альтернатних кополімерів ВЕП-МА та ВЕП-МК

Водорозчинні кополімери полі(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота) ВЕП-МК проявляють високу поверхневу активність та понижують поверхневий натяг на межі вода-повітря до 30–40 мН/м. Вони здатні утворювати міцелярні структури, які солюбілізують гідрофобні речовини [29]. Це дозволяє використати ВЕП-МК як ППАР в емульсійній полімеризації. Присутність пероксидних груп у макромолекулі ППАР зумовлює його здатність до ініціювання радикальних процесів [23,30,31]. «Біфільна» природа макромолекул ВЕП-МК, гідрофільну складову яких представляють гідролізовані ланки МА (ланки МК), а гідрофобну –

ліпофільні ланки ВЕП, дозволяє забезпечити стабілізацію полімерно-мономерних частинок (ПМЧ) під час емульсійної полімеризації. Очевидно, що солубілізація мономеру стиролу під час емульсійної полімеризації та наступне формування адсорбційних шарів на міжфазній поверхні ПМЧ відбувається переважно унаслідок гідрофобно-гідрофобної взаємодії ліпофільних фрагментів поліініціатора-емульгатора, зокрема, ВЕП та складових ПМЧ гідрофобної природи (Ст, поліСт) та гідратації іонізованих карбоксилатних груп, орієнтованих у водне середовище (рис. 2). Агрегативна стабільність латексних частинок забезпечується комбінацією стеричної та електростатичної стабілізацій [32].

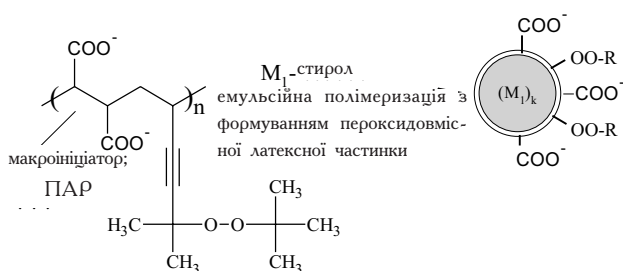


Рис. 2. Схема емульсійної полімеризації мономеру (M<sub>1</sub>) у присутності ініціатора-емульгатора (ВЕП-МК)

Перевагою використання ВЕП-МК як поліініціатора-емульгатора є наявність пероксидних груп у складі гідрофобних фрагментів ВЕП, регулярно розташованих вздовж макромолекули. Під час термолізу відбувається розклад пероксидних груп з утворенням *tert*-бутоксильних та макрорадикалів, які здатні ініціювати радикальні реакції полімеризації стиролу [33,34]. Унаслідок рекомбінації макрорадикалів ВЕП-МК та полістирольних макрорадикалів, відбувається процес «прищеплення до» ПМЧ макроланцюгів ВЕП-МК та формується ковалентно-прищеплений до поверхні полістирольної частинки шар ВЕП-МК (рис. 2) [29]. В результаті емульсійної полімеризації стиролу в присутності ВЕП-МК було одержано латексні полістирольні частинки з пероксидованою поверхнею з середнім діаметром від 166 нм до 220 нм та вузьким розподілом за розмірами (табл. 1).

За результатами термогравіметричного аналізу зразків латексного полістиролу якісно підтвер-

джено наявність пероксидних груп у прищеплених макромолекулах ВЕП-МК. На це вказує втрата маси в температурному інтервалі 423–493 К, яка супроводжується вираженим екзотермічним ефектом, характерним для розкладу дитретинної пероксидної групи ВЕП [23,35,36].

ГР хроматографією визначено склад низькомолекулярних продуктів повного розкладу пероксидних груп ВЕП (пропанону і 2-метил-2-пропанолу), який відбувається за наведеною схемою (рис. 3) [27] та встановлено кількісний вміст ланок ВЕП у складі латексного пероксидованого полістиролу (табл. 1). Присутність ланцюгів ВЕП-МК у складі латексного полістиролу свідчить про ковалентне прищеплення макромолекул ВЕП-МК до поверхні латексних частинок полістиролу.

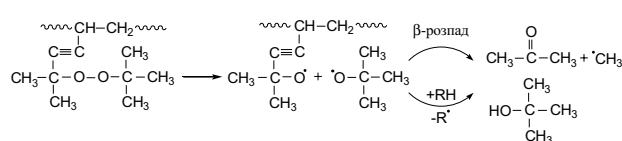


Рис. 3. Схема розкладу пероксидних ланок ВЕП

Таким чином, емульсійною полімеризацією стиролу в присутності пероксидовмісного ППАР ВЕП-МК, одержано полістирольні частинки, поверхня яких містить ковалентно прощеплені ланцюги ВЕП-МК з дитретинними пероксидними та карбоксильними групами.

#### Формування пероксидованих Пікерінг-емульсій

Одержаний полістирольний латекс з пероксидованими частинками було використано для створення пероксидованої Пікерінг-емульсії типу о/в. В процесі емульгування гетерогенної системи частинки латексу виконували роль Пікерінг-стабілізатора - адсорбувались на міжфазній поверхні олія-вода та понижували міжфазну енергію. При цьому відбувалось капсулювання дисперсної олео-фази у дисперсійному водному середовищі зі створенням поверхневого стабілізуючого шару. Як зазначено раніше, агрегативна стабільність полістирольних латексних частинок, одержаних у присутності поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК забезпечується — стеричною та електростатичною стабілізаціями. З огляду на це, зміною величини рН дисперсійного водного середовища можна регулювати електростатичну складову стабілізації через конт-

Таблиця 1

Характеристика пероксидованих латексних частинок поліСт-ВЕП-МК

Зразок пероксидованих латексних частинок	Умови синтезу пероксидованих латексів (латексних частинок)			Середній діаметр частинок латексу, D, нм	Вміст ланок ВЕП у зразку, %
	концентрація ВЕП-МК, %	T, К	конверсія, %		
поліСт-ВЕП-МК-1	6	343	97	181	3,2
поліСт-ВЕП-МК-2	8	343	98	180	3,2
поліСт-ВЕП-МК-3	10	343	97,5	166	2,8
поліСт-ВЕП-МК-4	6	353	99	212	2,6
поліСт-ВЕП-МК-5	8	353	97,5	207	2,8
поліСт-ВЕП-МК-6	10	353	98	218	1,7

роль ступеня дисоціації та іонізації карбоксильних груп на міжфазі. Таким чином може бути регульована гідрофобність/гідрофільність латексних частинок, стабілізованих прищепленим шаром ВЕП-МК. В результаті взаємодії з поверхнею дисперсної олео-фази частинки латексу іммобілізуються на міжфазній поверхні, утворюючи міцний стабілізуючий шар, який запобігає коалесценції.

При розгляді стабілізації за участю колоїдних частинок важливою характеристикою є контактний кут змочування їх поверхні  $\theta$  (рис. 4,А). Саме величина кута  $\theta$  характеризує положення колоїдної частинки на міжфазній поверхні вода-олія (чи вода-повітря) і кривизну цієї поверхні, а отже, і тип отриманої емульсії (рис. 4,Б) [1].

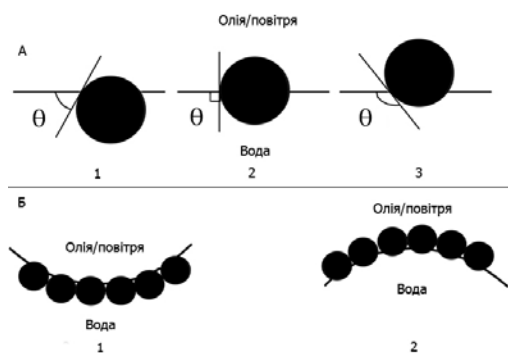


Рис. 4. Вплив кута змочування і поверхні стабілізуючих колоїдних частинок на їх розташування на міжфазній поверхні [1]: А – основні випадки розташування колоїдних частинок: 1 –  $\theta < 90^\circ$ ; 2 –  $\theta = 90^\circ$  та 3 –  $\theta > 90^\circ$ ;

Б – вплив кута змочування  $\theta$  на кривизну міжфазної поверхні, заповненої колоїдними частинками: 1 –  $\theta < 90^\circ$ ; 2 –  $\theta > 90^\circ$

На міжфазній поверхні колоїдні частинки формують незворотно адсорбований шар. Залежно від їх розмірів, форми, густини поверхневого заряду та концентрації в емульсії, шар колоїдних частинок може бути моно- чи багаточастинковим, впорядкованим чи неупорядкованим, щільним чи нещільним. У разі присутності значно більшої кількості колоїдних частинок, ніж це необхідно для емульгування даної емульсії, надлишкові колоїдні частинки здатні формувати агрегати [1].

Очевидно, що рН дисперсійного середовища визначає ступень іонізації карбоксильних груп у ланцюгах ВЕП-МК на поверхні стабілізуючих пероксидованих латексних частинок. При рН=10 на поверхні латексних частинок всі карбоксильні групи знаходяться в іонізованому стані, забезпечуючи ефективну електростатичну стабілізацію, що зумовлено сольватацією та відштовхуванням одноїменно заряджених груп ( $\text{COO}^-$ ). При зниженні рН середовища ступень іонізації карбоксильних груп зменшується, відповідно, електростатичне відштовхування частинок буде також зменшуватись. Разом з тим збільшується гідрофобність

полістирольних частинок. Встановлено, що  $\rho K_\alpha$  ВЕП-МК корелює з  $\rho K_\alpha$  бурштинової кислоти ( $\rho K_\alpha=5,64$ ) [37].

Було досліджено залежність агрегативної стабільності пероксидованих Пікерінг-емульсій від значення рН дисперсійної водної фази, у якій вони були сформовані. Досліджувані пероксидовані Пікерінг-емульсії формували з використанням пероксидованого полістирольного латексу з концентрацією 0,36 мас. % за рН=7; 5,5; 4,5; 4,0; 3,3 (рис. 5). За результатами цих досліджень стабільні пероксидовані Пікерінг-емульсії були одержані за рН=5,5–4,0, а у найбільш стабільній емульсії, одержаній за рН=4,5, відшарування олео-фази не спостерігали протягом одного місяця.

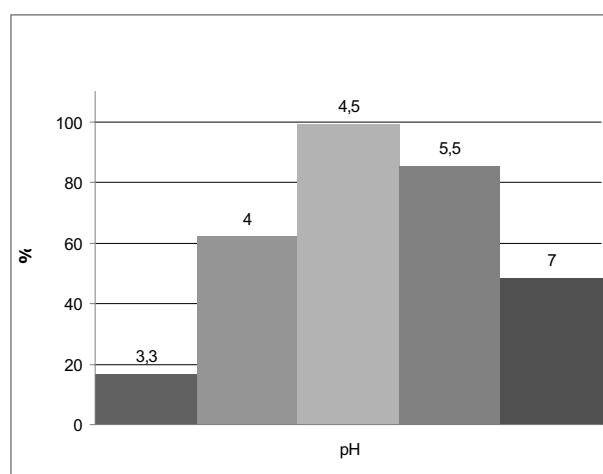


Рис. 5. Агрегативна стабільність пероксидованої Пікерінг-емульсії в залежності від рН дисперсійного середовища (співвідношення водної та олео-фаз 9:1; концентрація стабілізуючих латексних частинок – 0,36 мас. %)

Зниження значення рН полістирольного латексу до 3,0 (2,5) призводить до переходу практично всіх карбоксильних груп у недисоційований стан, що виключає електростатичну складову стабілізації латексу і навіть призводить до агломерації полістирольних частинок у випадку рН=2,5.

Після формування Пікерінг-емульсії відбувається поступове відділення стабілізованої дисперсної фази від дисперсійної водної («вершкоутворення» або «кремування») протягом деякого часу (рис. 6). Це відмічено також авторами роботи [38] і пояснюється розділенням дисперсних частинок олео-фази і дисперсійної фази з утворенням окремих шарів унаслідок різниці густин. Коалесценція краплинок олео-фази у стабільних Пікерінг-емульсіях при цьому не спостерігається.

#### Синтез колоїдосом

Особливістю запропонованого в даній роботі підходу до синтезу колоїдосом, є використання Пікерінг-стабілізатора з пероксидованою поверхнею. Наявність пероксидних груп на поверхні полі-

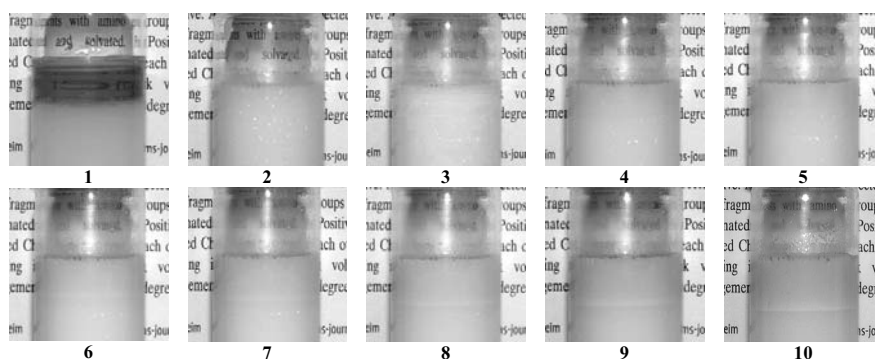


Рис. 6. Часова залежність відділення стабілізованої дисперсної фази від дисперсійної водної («вершкоутворення») у Пікерінг-емульсії (одержаній при рН=4,5; співвідношенні водної та олео-фаз 9:1; концентрація Пікерінг-стабілізатора – 0,36 мас. %): 1 – двофазна система (до диспергування); Пікерінг-емульсія після диспергування через: 2 – 0 хв; 3 – 6 хв; 4 – 8 хв; 5 – 11 хв; 6 – 16 хв; 7 – 21 хв; 8 – 31 хв; 9 – 41 хв; 10 – 100 хв

Таблиця 2

Умови\* формування та характеристика одержаних колоїдосом

Тип полімеру колоїдосом	Концентрація мономерів в олео-фазі, С <sub>мон</sub> , моль/л			ΣС <sub>мон</sub> , моль/л	Співвідношення мономерів/ДВБ, моль/моль	Концентрація гексадекану, моль/л	Діаметр колоїдосом, D, мкм
	Ст	БА	ДВБ				
полі(Ст-БА)-1	1,3	0,7	2	4	1/1	1,66	4–20
поліБА-2	–	2	2	4	1/1	1,47	5–30
поліБА -3	–	1,5	1,5	3	1/1	1,96	10–35
поліСт-4	3	–	1	4	3/1	1,76	1,7–6
поліСт-5	2	–	2	4	1/1	1,67	6–18
поліСт-6	2,25	–	0,75	3	3/1	2,18	1–3

Примітка: \* – співвідношення водної та олео-фаз 9:1; концентрація Пікерінг-стабілізатора – 0,36 мас.%; час формування 150 хв; температура 353 К.

стирольних латексних частинок дозволяє їм приймати участь у радикальних реакціях полімеризації і формувати полімерну стінку колоїдосом ковалентно закріплюючись в ній. Як «темплат» використовували олео-фазу з різним співвідношенням стиrolу та/або бутилакрилату і дивінілбензолу у гексадекані (табл. 2) з ініціатором ДАК. Концентрація частинок пероксидованого полістирольного латексу (Пікерінг-стабілізатора) у водному середовищі була постійна для всіх дослідів і складала 0,36 мас.%. Синтез колоїдосом здійснювали з використанням комбінованого ініціювання – ініціювання в об'ємі темплату та ініціювання від поверхні пероксидованих латексних частинок. При полімеризації в об'ємі «темплату» утворювались або гомополімери полістирол (поліСт), або полібутилакрилат (поліБА), зшиті ДВБ, або кополімери полі(стирол-ко-бутилакрилат) (полі-(Ст-БА), зшиті ДВБ, в залежності від природи вихідних мономерів. Полімери і кополімери, що утворювались, нерозчинні у гексадекані, унаслідок чого їх макромолекули локалізувались на межі розділу фаз та приймали участь у формуванні полімерної стінки колоїдосом. У свою чергу, пероксидні групи, які локалізовані на межі розділу фаз, а саме, на поверхні полімерних латексних частинок Пікерінг-стабілізатора, під час термолізу забезпечують ге-

нерування вільних радикалів, які приймають участь у радикальних реакціях ініціювання, передачі ланцюгу та рекомбінації. В результаті перебігу таких радикальних процесів, полімерні ланцюги ростуть як в об'ємі темплату за участю мономерів і зшиваючого агента, так і від міжфазної поверхні, що призводить до утворення перехресних міжмолекулярних зв'язків. При цьому полімерні частинки Пікерінг-стабілізатора ковалентно закріплюються у стінці колоїдосом.

За результатами СЕМ-досліджень встановлено, що діаметр синтезованих колоїдосом варіюється від 1,3 мкм до 35 мкм в залежності від умов синтезу та складу реакційної суміші. На рис. 7,а наведено СЕМ зображення колоїдосом поліСт-4 (табл. 2). Очевидно, що полідисперсний характер розміру колоїдосом залежить від процесу диспергування під час формування Пікерінг-емульсії, що також відмічено авторами [19].

Виявлена морфологія колоїдосом (рис. 7,б) вказує на присутність полімерних частинок Пікерінг-стабілізатора в товщі стінки колоїдосом. Видно, що синтезовані колоїдосоми мають порожнину (рис. 7,в). Товщина стінки колоїдосом залежить від умов синтезу, а саме: від співвідношення мономера та зшиваючого агента, причому, зі збільшенням вмісту ДВБ спостерігається збільшення тов-

щини стінки. Використання низькомолекулярного зшивача ДВБ призводить до утворення тривимірного ковалентнозшитого полімеру, а саме, до утворення стінки колоїдосоми губчастої природи (рис. 7,в). Очевидно, просторово структуровані макроланцюги полімеру втрачають рухливість, унаслідок чого утруднюється їх здатність до висадження, і це призводить до збільшення товщини стінки. За деяких умов синтезу спостерігалось заповнення губчастим кополімером усїєї порожнини колоїдосоми (рис. 7,г). Також помічено, що із зменшенням вмісту мономерів у темплаті спостерігається наявність зламаних (або не до кінця сформованих) колоїдосом, що вказує на утворення недостатньо міцної або структурованої стінки за даних умов.

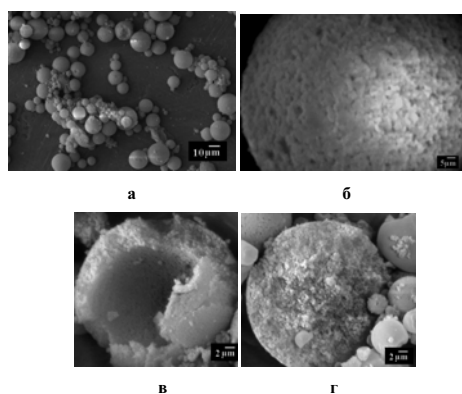


Рис. 7. СЕМ-зображення колоїдосом, синтезованих з використанням пероксидованих латексних частинок: а, б, в – зразок поліСт-4; г – полі(Ст-БА)-1

### Висновок

Вперше отримано пероксидовані Пікерінг-емульсії з використанням Пікерінг-стабілізатора у вигляді пероксидованих латексних частинок з прищепленим шаром поліініціатора-емульгатора ВЕП-МК полі(2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін-альт-малеїнова кислота). На їх основі сформовані порожнисті та губчасті колоїдосоми з ковалентно закріпленими полімерними частинками Пікерінг-стабілізатора у товщі їх стінок. Формування колоїдосом здійснювали кополімеризацією винільних мономерів у дисперсній фазі Пікерінг-емульсії при ініціюванні як в об'ємі темплату, так і від поверхні шару Пікерінг-стабілізатора. Досліджено залежність стабільності Пікерінг-емульсії від значення рН водного середовища та залежність морфології синтезованих колоїдосом від умов синтезу.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2002. –

Vol.7. – P.21-41.

2. Rossier-Miranda F.J., Schroen C.G.P.H., Boom R.M. Colloidosomes: Versatile microcapsules in perspective // *Colloids and Surfaces.* – 2009. – № 343. – P.43-49.

3. Saraf S., Rath R., Kaur C.C.D., Saraf S. Colloidosomes an Advanced Vesicular System in Drug Delivery // *Asia J. of Sci. Res.* – 2011. – № 4(1). – P.1-15.

4. Pickering S.U. Emulsions // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1907. – № 91. – P.2001-2021.

5. Ramsden W., *Proc. R. Soc. London.* – 1903. – Vol.72. – P.156-164.

6. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 1. Microstructured Hollow Spheres // *Langmuir* – 1996. – № 12. – P.2374–2384.

7. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 2. Ball-like and composite aggregates // *Langmuir.* – 1996. – № 12. – P.2385–2391.

8. *Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles* / Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaides M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. // *Science.* – 2002. – № 298. – P.1006-1009.

9. Таубман А.В., Корецький А.Ф. О механизме эмульгирующего действия твердых эмульгаторов. // *ДАН СССР.* – 1958. – Т.120. – № 1. – С.30.

10. Таубман А.В., Корецький А.Ф. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами и коагуляционное структурообразование // *Успехи коллоидной химии.* – М.: Наука. – 1976. – 368 с.

11. Photocurable Pickering Emulsion for Colloidal Particles with Structural Complexity / S.-H. Kim, G.-R. Yi, K.H. Kim, S.-M. Yang // *Langmuir.* – 2008. – № 24. – P.2365-2371.

12. Fabrication of «Hairy» colloidosomes with shells of polymeric microrods / Noble P.F., Cayre O.J., Alargova R.G., Velev O.D., Paunov V.N. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – № 126. – P.8092-8093.

13. Temperature-responsive semipermeable capsules composed of colloidal microgel spheres / Lawrence D.B., Cai T., Hu Z., Marquez M., Dinsmore A.D. // *Langmuir.* – 2007. – № 23. – P.395-398.

14. Colloidal assembly route for responsive colloidosomes with tunable permeability / Kim J.-W., Fernandex-Nieves A., Dan N., Utada A.S., Marquez M., Weitz D.A. // *Nano Lett.* – 2007. – № 7. – P.2876-2880.

15. Panhuis M., Paunov V.N. Assembling Carbon Nanotubosomes Using an Emulsion-Inversion Technique // *Chem. Commun.* – 2005. – № 13. – P.1726-1728.

16. Fabrication of covalently-bonded polystyrene/SiO<sub>2</sub> composites by Pickering emulsion polymerization / D. Yin, Q. Zhang, H. Zhang, C. Yin // *J. Polymer Res.* – 2010. – № 17. – P.689-696.

17. Tao Chen, Patrick J. Colver, Stefan A.F. Bon. Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO<sub>2</sub>-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization // *Adv. Mater.* – 2007. – № 19. – P.2286-2289.

18. Covalently Cross-Linked Colloidosomes / Thompson K.L., Armes S.P., Howse J.R., Ebbens S., Ahmad I., Zai-

- di J.H., York D.W., Burdis J.A. // *Macromolecules*. – 2010. – № 43. – 10466-10474.
19. T. Chen, P. J. Colver, S. A. F. Bon. Organic–Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO<sub>2</sub>-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization // *Adv. Mater.* – 2007. – № 19. – P.2286-2289.
20. Behrens Smart colloidosomes with a dissolution trigger / A. San Miguel, J. Scrimgeour, J.E. Curtis, H. Sven // *Soft Matter*. – 2010. – № 14. – P.3163-3166.
21. K. Zhang, W. Wu, K. Guo, J.-F. Chen, P.-Y. Zhang / *Colloids and Surfaces A*. – 2009. – Vol.349. – P.110-116.
22. *Polyperoxidic* surfactant for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. I. Synthesis and properties of polyperoxide surfactants / S. Voronov, V. Tokarev, K. Oduola, Yu. Lastukhin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol.76. – № 8. – P.1217-1227.
23. *Polyperoxidic* surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. II. Design of compatibilizing layers / Voronov S., Tokarev V., Serydyuk V., Bednarska O., Oduola K., Adler H., Puschke C., Pich A. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol.76. – № 8. – P.1228-1239.
24. Будова адсорбованого шару пероксидних олигомерів на поверхні SiO<sub>2</sub> / Токарев В.С., Шафранська О.Т., Воронов А.С., Троценко С.Є., Беднарська О.Р., Воронов С.А. // *Доповіди НАН України*. – 2004. – № 1. – С.146-152.
25. *Synthesis* and behavior of the polymer covering on a solid surface: I. Attachment of the polymer initiator to the solid surface / S. Minko, I. Luzinov, I. Evchuk, S. Voronov // *Polymer*. – 1996. – № 32. – P.177.
26. А.с. 454217 СССР, МКИ С08 f23/00. Способ получения сополимеров / С.А. Воронов, В.А.Пучин, В.С. Токарев, Ю.А. Ластухин (СССР). – № 1960773/23-5; Заявл. 18.09.73; Опубл. 25.12.74, Бюл. № 47. – 4 с.
27. Васильев В.П., Кузьмина Н.Ю., Ткачук Т.А. Идентификация продуктом термического распада пероксидного мономера ВЕП // *Вестн. Львовоу политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение*. – Львов. – 1987. – С. 9-40.
28. Микиша О. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. – М.: Мир, 1982. – 381 с.
29. Коллоидно-химические свойства водорастворимых полипероксидов на основе малеинового ангидрида / В.С. Курганский, В.А. Пучин, С.А. Воронов, В.С. Токарев // *Коллоид. журн.* – 1983. – Т.45. – № 4. – С.773-776.
30. *New Core-Shell* Dispersion with Reactive Group / H.-J.Adler, A.Pich, A.Henke, C.Puschke, S. Voronov // *Polymer Colloids. Science and Technology of Latex Systems*. – 2002. – Vol. 801.
31. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds. – Lviv: State University “Lvivska Polytechnika”. – 1994. – 86 p.
32. Електростатична стабілізація полімерних дисперсій поліпероксидними емульгаторами / Дацюк В., Токарев В., Воронов С., Троценко С., Піх А. // *ДАН України*. – 1998. – № 6. – С.145-149.
33. *Peroxidation* of the interface of colloidal systems as new possibilities for design of compounds / S. Voronov, V. Tokarev, V. Datsyuk, M. Kozar // *Prog. Colloid. Polym. Sci.* – 1996. – Vol.101. – P.189-193.
34. *New approach* to the formation of “core-shell” latex particles / Voronov S.A., Tokarev V.S., Datsyuk V.V., Adler H.J., Puschke C., Pich A. // *Доповіди НАН України*. – 1999. – № 2. – С.145-149.
35. *Application* of peroxide macroinitiators in core-shell technology for the coating improvement / Tokarev V.S., Voronov S.A., Adler H., Datsyuk V.V., Pich A.Z., Shevchuk O.M. // *Macromol. Symp.* – 2002. – Vol.187. – P.155-164.
36. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. Peroxidierung der Grenzflächen Kolloidaler Systeme – neue Möglichkeiten zur Darstellung von Polymeremulsionen // *Thesis of Hauptversammlung der Kolloid – Gesellschaft, Dresden*. – 1995. – P.47.
37. *Справочник химика*. – Т.2. – Л.-М.: Химия, 1964. – С.762-763; *Справочник химика*. – Т.3. – Л.-М.: Химия, 1965. – С.90.
38. *Emulsion-Templated* Liquid Core-Polymer Shell Microcapsule Formation / Ao Z., Yang Z., Wang J., Zhang G., Ngai T. // *Langmuir*. – 2009. – № 25. – P.2572-2574.

Надійшла до редакції 16.11.2011