

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОГРАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Объект авторского права

УДК 541(14+64): 547.391.1: 546.57: 535.37: 543.424.2

**ГОРБАЧЕВ
АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА
ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

Минск, 2023

Работа выполнена в государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И.СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» и Белорусском государственном университете.

Научный руководитель: **Третинников Олег Николаевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
главный научный сотрудник государственного
научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
имени Б.И.СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Официальные оппоненты: **Прокопчук Николай Романович**,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор
химических наук, профессор, профессор кафедры
полимерных композиционных материалов
Учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Куликовская Виктория Игоревна,
кандидат химических наук, доцент, заведующий
лабораторией микро- и наноструктурированных
систем государственного научного учреждения
«ИНСТИТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
БЕЛАРУСИ»

Оппонирующая организация: государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
БЕЛАРУСИ»

Защита диссертации состоится «28» марта 2024 г. в 14.00 на заседании Совета по
защите диссертаций Д 01.24.01 при государственном научном учреждении
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13,
к. 402. Тел./факс: (+375 17) 272-16-79, электронная почта: secr@ifoch.bas-net.by
С диссертацией можно ознакомиться в государственном научном учреждении
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Автореферат разослан «27» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций Д 01.24.01,
кандидат химических наук

С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности является одним из основных способов получения поверхностно-привитых полимеров, т.е. полимеров, цепи которых одним концом химически связаны с поверхностью. Она основана на способности некоторых молекул (фотоинициаторов) при УФ облучении отщеплять от субстратного материала атомы водорода, создавая на его поверхности радикалы, с которых в присутствии молекул мономера развивается рост цепей поверхностно-привитого полимера. Основная область применений прививочной полимеризации на поверхности – модификация поверхности полимерами, мономерные звенья которых содержат функционально-активные группы (карбоксильные, амидные, гидроксильные и т.п.). Получаемые при этом материалы находят применение в самых разных областях. Интенсивно развиваются направления, связанные с получением биоактивных и биосовместимых материалов, селективных мембран и сорбентов, пористых полимерных монолитов, микрожидкостных устройств.

В последние годы ведутся активные исследования в области композитов на основе неорганических наночастиц (НЧ) в матрицах органических полимеров, так как такие нанокомпозиты принципиально важны для развития таких областей, как фотокатализ, фотовольтаика, оптоэлектроника, фотоэлектрохимия. Эти применения часто требуют иммобилизации НЧ не в объеме полимерного носителя, а на его поверхности. Имеются работы, в которых это достигается импрегнированием слоев поверхностно-привитых полимеров этими НЧ. Однако возможности прямого синтеза НЧ в самом привитом полимере на момент выполнения данного исследования не рассматривались.

Известные работы по УФ-индуцированной прививочной полимеризации на поверхности не затрагивают вопросы ее ускорения за счет повышения мощности излучения. Возможности ртутных ламп в этом плане ограничены. В 2010-х годах появились промышленные светодиоды на 365 нм с оптической мощностью >1 Вт. Они нашли применения в фотополимеризации в объеме, но их возможности в ускорении прививочной фотополимеризации на поверхности до выполнения данного исследования не рассматривались. Соответственно, неизученными оставались как сами процессы, так и закономерности их протекания при высоких интенсивностях УФ излучения.

Проявление того или иного свойства поверхностно-привитого полимера зависит от плотности прививки и для разных свойств и полимеров достигает максимума при разных плотностях. Такое сложное поведение пока трудно объяснить. Плотность прививки влияет на привитой слой на молекулярном уровне, в первую очередь на его межмолекулярные взаимодействия. Но последние остаются малоизученными, т.к. в общем случае они недоступны для измерений.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами.

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., 2016–2020 гг. и 2021–2025 гг., а именно направлению «Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров» перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585, направлению «Электроника и фотоника» перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190, и направлениям «химические технологии и производства, нефтехимия; композиционные и многофункциональные материалы; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика» перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2021–2025 гг., утвержденному указом Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. № 156.

Работа выполнялась в лаборатории физики полимеров (2014–2018 гг.) и центре «Нанофотоника» (2018–2020 гг.) Института физики НАН Беларуси в рамках задания 2.2.12 «Разработка и исследование новых поляризационных пленок, микроволоконных катионитов и Li^+ -проводящих твердых электролитов на основе синтетических полимеров» (2014–2015 гг., № гос. регистр. 20140835) ГПНИ «Электроника и фотоника» и задания 1.2.06 «Развитие и применение оптических методов и технологий для изучения, объяснения и направленного формирования структуры и свойств полимеров, разработки новых функциональных материалов на основе полимеров для оптоэлектроники, биомедицины, экологии» (2016–2020 гг., № гос. регистр. 20160095) подпрограммы «Фотоника» ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», проектов БРФФИ № X15M-062 «Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности полимерных материалов под действием излучения мощных УФ светодиодов» (2015–2017 гг., № гос. регистр. 20151179), № Ф17-041 «Темплатный синтез, оптические свойства и применение флуоресцентных нанокластеров серебра иммобилизованных на пластиковых подложках» (2017-2019 гг., № гос. регистр. 20171029) и № Ф18M-105 «Получение и свойства ГКР-активных субстратов на основе трехмерных ансамблей плазмонных наночастиц, синтезируемых в полиэлектролитной матрице-темплате, химически связанной с пластиковым носителем» (2018-2020 гг., № гос. регистр. 20181688), а также в аспирантуре Белорусского государственного университета (2017-2020 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель работы – установить закономерности протекания фотоиндуцированной прививочной полимеризации из тонкого слоя водного раствора акриловой кислоты (АК) на поверхности полиолефинов с преадсорбированным не растворимым в воде фотоинициатором, разработать новые функциональные материалы на основе полиолефинов, модифицированных поверхностно-привитой полиакриловой кислотой (ПАК).

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

1) модифицировать поверхность пленок полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) привитой ПАК методом фотоиндуцированной прививочной полимеризации АК, установить методом инфракрасной (ИК) спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) зависимости плотности прививки ПАК от времени ультрафиолетового (УФ) облучения и степень ее поверхностной локализации;

2) получить поверхностно-привитую ПАК на пленках ПП методом фотоиндуцированной прививочной полимеризации АК под действием излучения мощных УФ светодиодов, определить оптимальную температуру реакции, установить кинетику полимеризации при разных интенсивностях УФ излучения;

3) модифицировать поверхность микроволокон нетканого материала из ПП методом фотоиндуцированной прививочной полимеризации АК, определить емкость полученного катионита по ионам Zn^{2+} в зависимости от плотности прививки ПАК в ее кислой и солевой форме, методом ИК спектроскопии НПВО определить силу водородных связей в привитой ПАК при разных плотностях прививки;

4) разработать способ получения нанокompозитов на основе флуоресцентных нанокластеров (НК) серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП, установить зависимости флуоресценции НК от плотности прививки, времени синтеза НК и концентрации ионов Ag^+ в растворе для синтеза, получить данные по тушению флуоресценции ионами тяжелых металлов;

5) разработать способ получения нанокompозитов на основе плазмонных НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП, оценить прочность связывания НЧ с ПАК, определить плазмонные свойства НЧ в зависимости от времени их синтеза, концентрации ионов Ag^+ в растворе для синтеза и толщины слоя ПАК, апробировать эти нанокompозиты в качестве подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Объектами исследования являлись пленки ПЭ и ПП и микроволоконный нетканый материал из ПП, модифицированные поверхностно-привитой ПАК, а также пленочные нанокompозиты на основе флуоресцентных НК и плазмонных НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК. **Предметом** исследования являлись УФ-индуцированная прививочная полимеризация АК из водного раствора на поверхности ПЭ и ПП, содержащей преадсорбированный не растворимый в воде фотоинициатор, поверхностная локализация привитой ПАК,

водородные связи в ней и ее ионообменные свойства, способы получения пленочных нанокомпозитов на основе флуоресцентных НК и плазмонных НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП, и оптические свойства получаемых материалов. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что пленочные и микроволоконные материалы из полиолефинов, модифицированные поверхностно-привитой ПАК, благодаря ряду достоинств, присущих этим материалам, широко используются или перспективны в таких важных областях, как биомедицина, экология, нанофотоника, сенсорика и других.

Научная новизна работы заключается в том, что, благодаря применению ИК спектроскопии НПВО, обнаружены и объяснены различия протекания УФ-индуцированной прививочной полимеризации АК на ПЭ и ПП, а также установлено влияние плотности прививки ПАК на силу водородных связей между ее СООН группами и на ионообменные свойства сорбента на основе поверхностно-привитой ПАК при высоких плотностях прививки. Установлены зависимости скорости УФ-индуцированной прививочной полимеризации на поверхности от интенсивности УФ излучения в широком диапазоне её значений, определен и объяснен верхний предел интенсивности, выше которого дальнейшее ускорение реакции невозможно. Предложены и реализованы способы получения пленочных нанокомпозитов на основе флуоресцентных НК и плазмонных НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитом полимере на пластиковых носителях, установлены и объяснены флуоресцентные и плазмонные свойства этих материалов в зависимости от режимов получения и плотности прививки.

Практическая значимость работы заключается в том, что достигнутое сокращение длительности процесса УФ-индуцированной прививочной полимеризации позволяет проводить прививку в непрерывном режиме, что важно для крупнотоннажного производства. Полученный ионообменный материал перспективен для очистки воды от тяжелых металлов. Высокая селективная чувствительность флуоресценции пленочных носителей НК серебра к ионам ртути делает их потенциально применимыми для определения последней в питьевой воде. Пленочные носители плазмонных НЧ серебра позволяют расширить аналитический потенциал ГКР-спектроскопии на практике в рутинных измерениях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования кинетики фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленках полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) и поверхностной локализации прививки, на основании которых впервые установлено, что в случае ПП реакция протекает преимущественно на поверхности, а в случае ПЭ распространяется в приповерхностную область, при этом индукционный период реакции для ПП на порядок длиннее, чем для ПЭ.

2. Закономерности протекания фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленках полипропилена в широком

диапазоне интенсивностей ультрафиолетового излучения создаваемого мощными светодиодами, которые позволили впервые определить верхний предел скорости реакции и на порядок сократить длительность полимеризации, доведя ее до десятков секунд, что важно для практических применений.

3. Впервые установленные зависимости силы водородных связей в полиакриловой кислоте, привитой к поверхности микроволокон нетканного материала из полипропилена, и ее ионообменной емкости от плотности прививки, благодаря которым был получен ионообменный материал с емкостью по ионам Zn^{2+} 113 мг/г.

4. Способ получения пленочных нанокompозитов на основе флуоресцентных нанокластеров серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте, результаты исследования их оптических свойств в зависимости от условий синтеза и экспериментальные данные, показывающие их высокую селективную чувствительность к ионам ртути в воде с концентрационным пределом детектирования менее $1,0 \times 10^{-8}$ моль/л.

5. Метод синтеза плазмонных наночастиц серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте и зависимости плазмонных свойств получаемого таким образом нанокompозита от условий синтеза и толщины привитого слоя, позволившие разработать прозрачные гибкие подложки для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), имеющие равномерную по поверхности ГКР-активность, сохраняющуюся при длительном хранении, и дающие усиление сигнала комбинационного рассеяния в 1300 раз.

Личный вклад соискателя. Приготовление образцов и их физико-химические исследования, а также обработка, анализ и систематизация экспериментальных данных выполнены лично автором. Соискатель принимал непосредственное участие в анализе литературы и подготовке публикаций. Постановка цели и задач, интерпретация и обобщение результатов, их изложение в виде научных публикаций осуществлялись соискателем совместно с научным руководителем О.Н. Третинниковым. Л.К. Приходченко, Л.В. Шкрабатовская и Т.М. Шейпак участвовали в разработке методик прививочной полимеризации и анализе продуктов реакции. Е.В. Луценко и А.В. Данильчик разработали и изготовили светодиодные излучатели. П.П. Першукевич и А.А. Романенко участвовали в регистрации спектров флуоресценции. Н.И. Сушко участвовала в измерении спектров электронного поглощения. Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены совместно с И.А. Ходасевич.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались и обсуждались на Международных школах-конференциях молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, 2014 и 2016), Международных конференциях молодых ученых «Молодежь в науке» (Минск,

2014, 2015 и 2017), Международной конференции «Nanomeeting-2017», (Минск, 2017), X Международной научной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2018), 13 и 14 Международных конференциях «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, 2019 и 2021).

Результаты исследований, включенные в диссертацию, использованы при разработке и создании биоспецифического сорбента для удаления липопротеинов низкой плотности из плазмы крови, запатентованного в РБ и РФ (акт о внедрении №101-01-17/1357 от 08.09.2023).

Опубликованность результатов диссертации. По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ: 9 статей в рецензируемых научных журналах (в т.ч. 6 удовлетворяющих требованиям ВАК общим объемом 2,2 авторских листа); 9 статей в сборниках материалов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложения — акта о внедрении результатов исследовательской работы. Диссертация изложена на 94 страницах и включает 41 рисунок (на 38 страницах) и 2 таблицы (на 2 страницах). Список использованных источников объемом 14 страниц содержит 137 наименований, а также список публикаций автора, состоящий из 18 работ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** дается аналитический обзор научных публикаций по химической модификации полимерных материалов поверхностно-привитыми функциональными полимерами и ее применениям для создания новых функциональных материалов. Дается характеристика основных достижений, новых перспективных направлений и не решенных задач в данных областях. Приводится механизм фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности и обосновывается выбор объектов, целей и задач исследования.

Вторая глава посвящена проведению фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности под действием излучения ртутных ламп и мощных УФ светодиодов и включает сравнительный анализ прививочной полимеризации АК на пленках ПЭ и ПП при ламповом УФ облучении, изучение прививочной полимеризации АК на пленках ПП под действием излучения мощных УФ светодиодов, а также получение ионообменного сорбента на основе нетканого материала из ПП прививкой на нем ПАК, анализ водородных связей в привитой ПАК и ее сорбционных свойств при разных плотностях прививки.

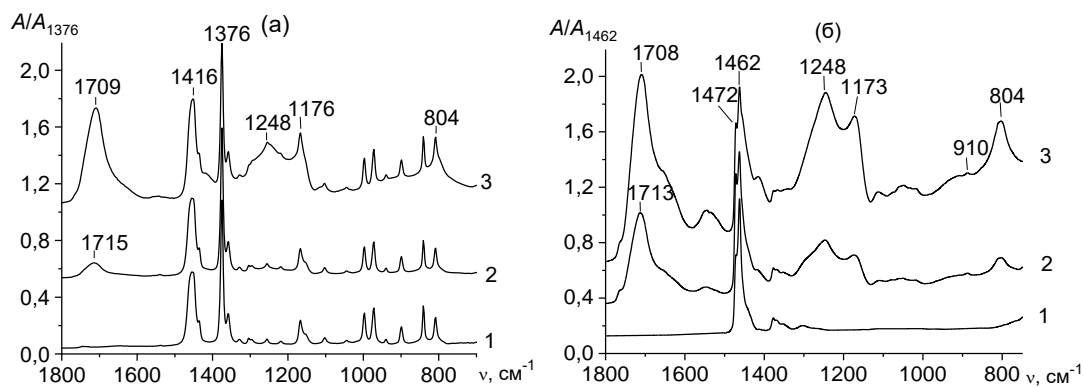
Пленки и нетканый материал очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Пленки ПЭ и ПП модифицировали привитой ПАК методом УФ-индуцированной прививочной полимеризации на поверхности с преадсорбированным нерастворимым в воде фотоинициатором (бензофенон (БФ)) из

тонкого слоя водного раствора мономера без его деаэрации. Прививку на нетканом материале проводили этим же методом, адаптированным для микроволоконных материалов. Излучатель на ртутных лампах включал две лампы ДРТ-400; интенсивность излучения на 365 нм, выделенного фильтром УФС-6, составляла 5 мВт/см². Светодиодные излучатели на 365 нм включали 6 и 60 светодиодов NC4U133A-E (Nichia, Япония) с максимальной интенсивностью 70 и 800 мВт/см², соответственно. После синтеза образцы промывали 8 ч в воде.

Для определения емкости микроволоконного катионита по ионам Zn²⁺ его помещали в раствор ZnCl₂ в деионизированной воде (0,5 мМ) на 60 мин при непрерывном перемешивании. Концентрацию Zn²⁺ в растворе после сорбции определяли стандартным методом по реакции с 4-(2-пиридилазо)резорцином.

ИК спектры поверхности получали методом НПВО с помощью приставки Smart ARK (ThermoSpectra-Tech, США) с элементами внутреннего отражения (ЭВО) из кристаллов ZnSe и Ge с углом отражения 45°. Спектры измеряли на ИК Фурье-спектрометре Nexus 670 (ThermoNicolet, США) с разрешением 4 см⁻¹.

На рисунке 1 показаны ИК спектры НПВО исходных пленок ПП и ПЭ и пленок, модифицированных прививочной фотополимеризацией АК при разном времени УФ облучения. В спектрах облученных пленок присутствуют полосы привитой ПАК при 1708-1715, 1248, 1176 (в пленке ПП), 1173 (в пленке ПЭ) и 804 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями С=О (1708-1715 см⁻¹), С–О (1248 см⁻¹), С–С (1173 см⁻¹) и деформационными колебаниями С–Н (804 см⁻¹).



1 – до прививки, 2 – 240 (а) и 60 с (б), 3 – 360 (а) и 120 с (б)
(а) пленка ПП, (б) пленка ПЭ

Рисунок 1 – ИК спектры НПВО поверхности пленок ПП и ПЭ до и после фотопрививки ПАК при разных длительностях УФ облучения

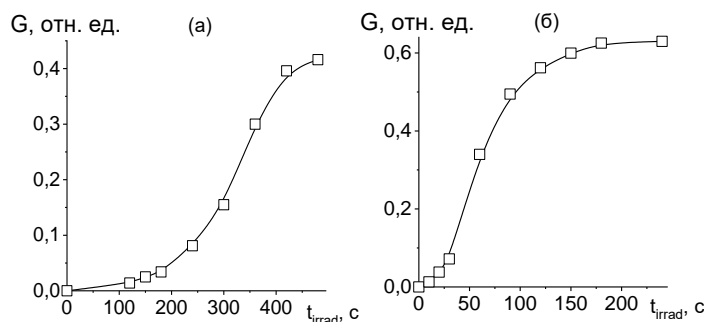
Их интенсивность по отношению к полосам ПП и ПЭ растет с временем облучения, что свидетельствует о росте плотности прививки на поверхности (G), которое можно определить в относительных единицах из интенсивности полосы ПАК при 1708-1715 см⁻¹ ($A_{v(C=O)}$) и полос ПП (A_{1376}) и ПЭ (A_{1462}) по формулам:

$$G = A_{v(C=O)} / (A_{v(C=O)} + A_{1376}) \quad (1)$$

$$G = A_{v(C=O)} / (A_{v(C=O)} + A_{1462}) \quad (2)$$

для прививки на пленках ПП и ПЭ, соответственно [1–А, 10–А].

На рисунке 2 приведены зависимости плотности прививки G на пленках ПП и ПЭ от времени синтеза. Видно, что на них есть индукционный период, когда ПАК не образуется. В этот период полимеризация ингибируется кислородом, содержащимся в растворе мономера, в результате его реакции с поверхностным макрорадикалом субстратного полимера. Индукционный период для ПЭ в 10 раз короче, чем для ПП, что противоречит известному факту, что третичный атом СН-групп в ПП сильнее подвержен радикальной атаке и окислению, чем вторичный

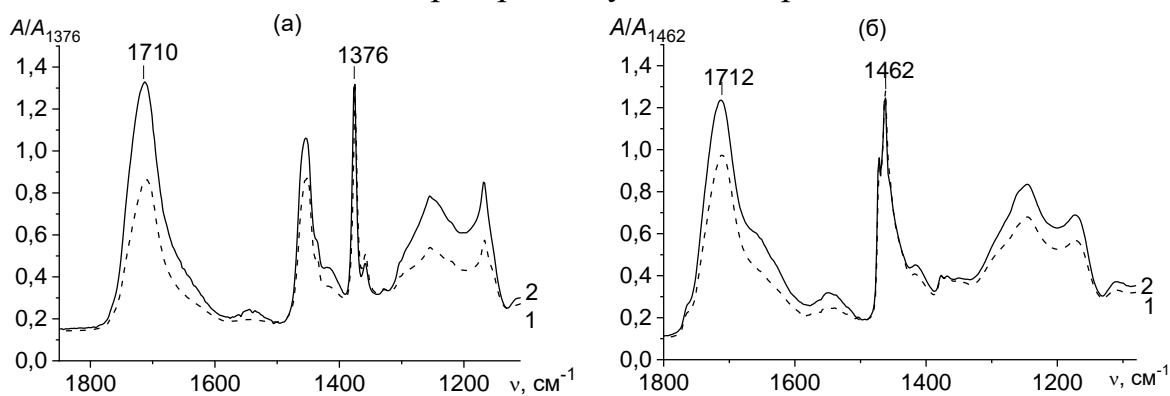


(а) пленка ПП, (б) пленка ПЭ

Рисунок 2 – Зависимость плотности прививки ПАК на пленках ПП и ПЭ от времени полимеризации

атом СН₂-групп в ПЭ. Это противоречие снимается, если сравнить ИК спектры НПВО на рисунке 3, которые получены с помощью ЭВО ZnSe-45° и ЭВО Ge-45° и поэтому различаются в 3 раза глубиной зондирования поверхности – 1,2-1,9 и 0,37-0,60 мкм при 1800-1100 см⁻¹, соответственно. При уменьшении глубины зондирования интенсивность полос ПАК на

пленках ПП растет намного сильнее, чем на ПЭ. Это значит, что прививочная полимеризация в случае ПП протекает преимущественно на поверхности, а в случае ПЭ – еще и в приповерхностной области, что возможно только в результате проникновения реагентов вглубь пленки ПЭ. То есть реакции с кислородом, содержащимся в растворе мономера, в ПЭ протекают в большем объеме, соответственно кислород расходуется быстрее [1–А, 10–А].



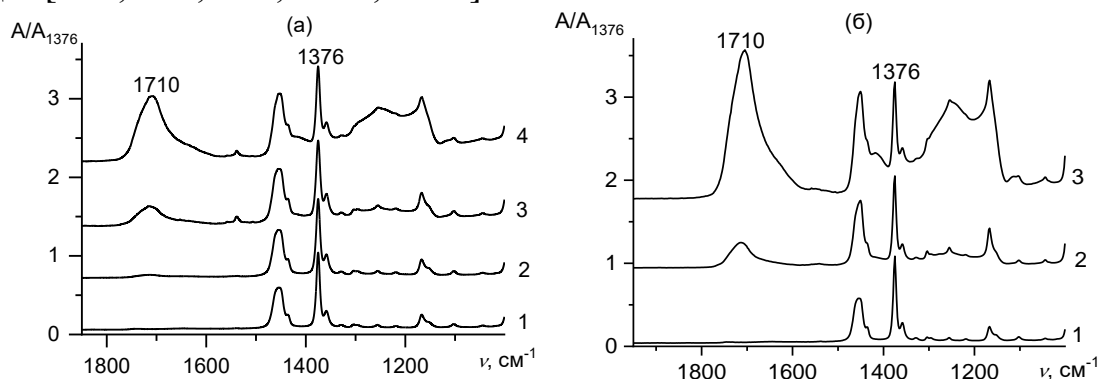
1 – ЭВО ZnSe-45°, 2 – ЭВО Ge-45°

(а) пленка ПП, (б) пленка ПЭ

Рисунок 3 – ИК спектры НПВО пленок ПП и ПЭ, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, полученные с помощью ЭВО ZnSe-45° и Ge-45°

На рисунке 4 показаны ИК спектры НПВО пленок ПП до и после прививки ПАК при интенсивностях излучения 10 и 750 мВт/см², достигаемых с помощью светодиодных излучателей, и разных временах облучения. Из сравнения интенсивности полосы ПАК при 1710 см⁻¹ видно, что увеличение

интенсивности УФ излучения приводит к существенному росту скорости реакции [2-А, 4-А, 7-А, 11-А, 12-А].



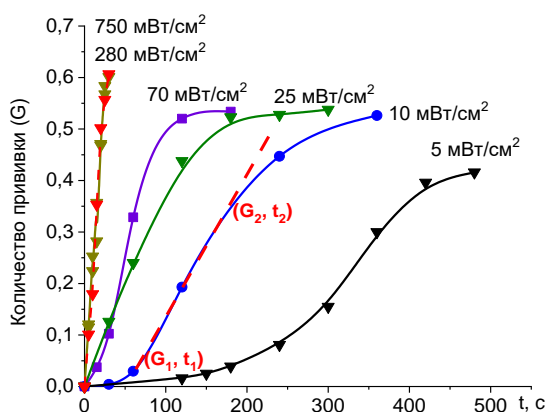
(а) 10 мВт/см², 1–0, 2–60, 3–120, 4–360 с; (б) 750 мВт/см², 1 – 0, 2 – 10, 3 – 30 с

Рисунок 4 – ИК спектры НПВО пленок ПШ до и после прививки ПАК при разных интенсивностях излучения и временах облучения

Плотность прививки ПАК (G), определенная из ИК спектров НПВО по формуле (1), показана на рисунке 5 в зависимости от времени облучения (t) для интенсивностей УФ излучения (I) 5–750 мВт/см², причем прививка при $I=5$ мВт/см² получена на ламповом излучателе, а при бóльших I – с применением светодиодных излучателей. Видно, что повышение I за счет использования светодиодов позволяет в десятки раз сократить длительность процесса прививки, доведя ее до 10–30 с [4-А, 12-А]. Из линейных участков зависимостей $G(t)$ были определены скорости полимеризации (R_p) по формуле:

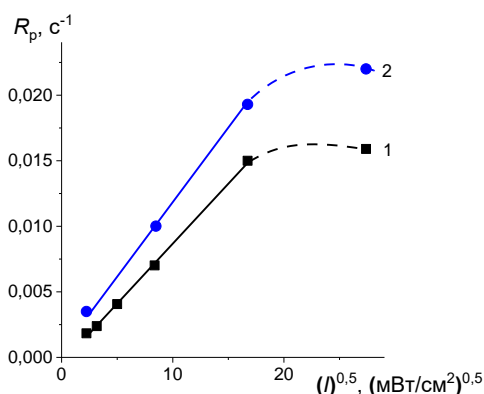
$$R_p = (G_2 - G_1)/(t_2 - t_1), \quad (3)$$

где G_1 и G_2 – плотность прививки ПАК в начале и конце линейного участка, t_1 и t_2 – соответствующие значения времени облучения. Полученные значения R_p приведены на рисунке 6 в зависимости от корня квадратного из I . Видно, что в диапазоне $I=5–300$ мВт/см² скорость реакции растет пропорционально $(I)^{0.5}$. Это означает, что всё поглощаемое излучение расходуется на возбуждение в триплетное



1 – 5, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 70; 5 – 750 мВт/см²

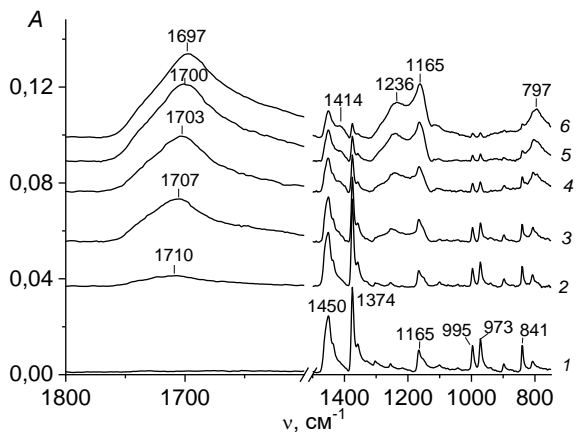
Рисунок 5 – Зависимости плотности прививки ПАК от времени облучения при разных интенсивностях излучения



1 – 1%, 2 – 5 %

Рисунок 6 – Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из интенсивности для 1% и 5 % БФ

состояние молекул фотоинициатора и последующий отрыв ими атомов водорода от субстратного полимера. При $I > 300 \text{ мВт/см}^2$ рост скорости реакции замедляется, что объясняется развитием процессов деактивации фотоинициатора в результате триплет-триплетной аннигиляции и/или двухфотонной ионизации [2–А, 12–А].



1–до, 2–30, 3–0, 4–90, 5–120, 6–150 с

Рисунок 7 – ИК спектры НПВО нетканого материала из ППА до и после прививки ПАК при разных временах синтеза

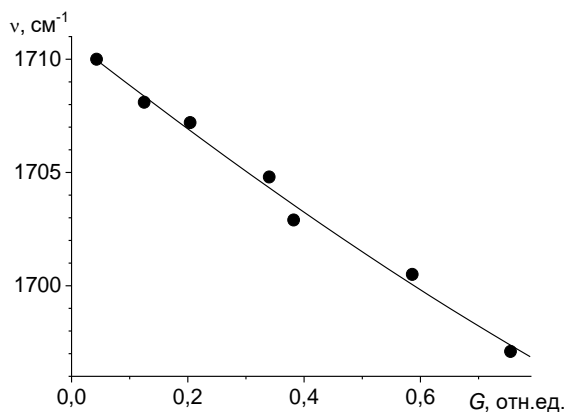


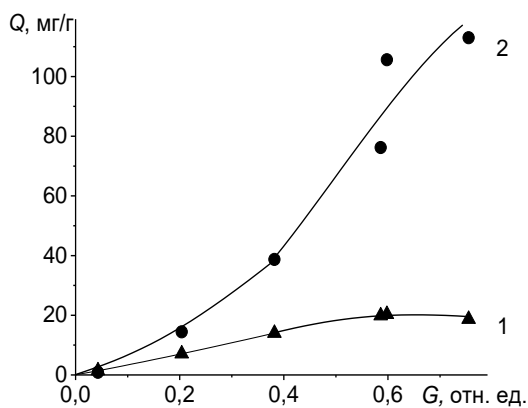
Рисунок 8 – Зависимость частоты полосы поглощения $\nu_{C=O}$ привитой ПАК от плотности прививки

ПАК от плотности прививки ($\nu_{C=O} = 1715 \text{ см}^{-1}$), циклический димер (1705 см^{-1}), линейные тримеры и n-меры (1680 см^{-1}). Поэтому можно утверждать, что при малой плотности прививки преобладают ассоциаты с относительно слабыми Н-связями (линейные и циклические димеры), которые по мере роста плотности прививки замещаются ассоциатами с сильными Н-связями (тримерами и n-мерами) [5–А, 14–А].

На рисунке 9 показана зависимость сорбционной емкости (Q) полученного ионита в кислой и натриевой форме ПАК по ионам Zn^{2+} от плотности прививки ПАК. Для катионита в $COOH$ форме Q растет с ростом G , достигая 20 мг/г при $G=0,74$, но затем при увеличении G до $0,85$ рост прекращается и емкость даже несколько падает. Для катионита в $COONa$ форме Q растет во всем диапазоне G ,

На рисунке 7 приведены ИК спектры НПВО нетканого материала из ППА «Акваспан» до и после прививочной фотополимеризации АК при $I = 70 \text{ мВт/см}^2$ и времени облучения t 30–150 с. С ростом t в спектре появляются и растут по интенсивности полосы ПАК ($797, 1236, 1414, 1695\text{-}1710 \text{ см}^{-1}$), а интенсивности полос ППА уменьшаются, что говорит о росте плотности прививки ПАК. Одновременно, полоса $\nu_{(C=O)}$ ПАК смещается в низкочастотную область [5–А, 14–А].

Зависимость частоты $\nu_{(C=O)}$ от плотности прививки G (определенной из ИК спектров НПВО) показана на рисунке 8. С ростом G максимум полосы $\nu_{C=O}$ монотонно смещается от 1710 до 1697 см^{-1} . Известно, что такое смещение полосы $\nu_{C=O}$ вызвано образованием ассоциатов $COOH$ групп ПАК с более сильными водородными связями. Сила этих связей растет в последовательности: линейный димер ($\nu_{C=O} = 1715 \text{ см}^{-1}$), циклический димер (1705 см^{-1}), линейные тримеры и n-меры



1 – COOH, 2 – COONa

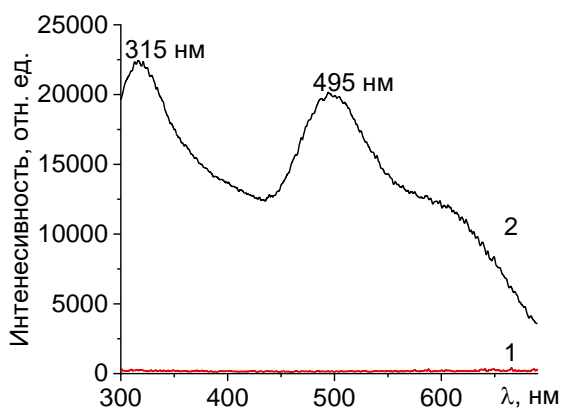
Рисунок 9 – Зависимость сорбционной емкости ионита в COOH и COONa форме по ионам Zn²⁺ от плотности прививки ПАК

достигая значения 113 мг/г, что в 6 раз больше, чем для кислой формы. Эта сорбционная емкость превышает или приближается к значениям сорбционной емкости, достигаемым за счет применения дорогих, сложно-синтезируемых ионообменных материалов на основе полимеров.

Третья глава посвящена разработке способа получения пленочных нанокомпозитов на основе флуоресцентных НК серебра (частиц размером менее 1–2 нм), иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП, изучению их оптических свойств и

исследованию потенциальной применимости получаемых материалов в качестве флуоросенсоров для селективного определения ионов ртути в воде.

Для получения НК серебра пленку с привитой ПАК заливали на 20 мин раствором AgNO₃, облучали ультрафиолетом с $\lambda=365$ нм и $I=50$ мВт/см² и сушили. Для изучения тушения флуоресценции НК ионами тяжелых металлов 10 мкл раствора ацетата ртути (II) или 20 мкл растворов нитратов хрома (III), кадмия (II) и никеля (II) наносили на участок пленки (20 мм²) и сушили. Спектры возбуждения и флуоресценции измеряли на спектрофлуориметрах СДЛ-2 и Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, Япония). Спектры электронного поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500 (США).



1 – до синтеза, 2 – после синтеза

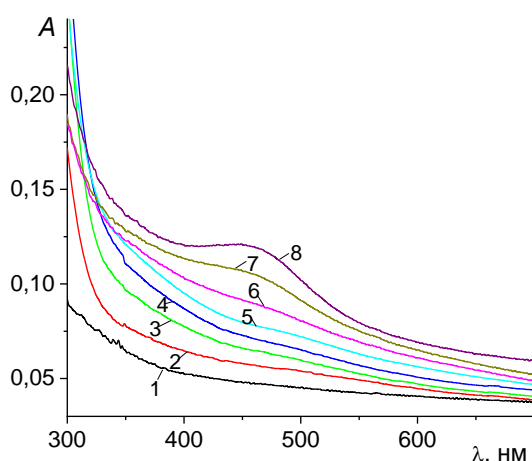
Рисунок 10 – Спектры возбуждения флуоресценции пленки с привитой ПАК до и после синтеза НК

На рисунке 10 приведены спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{исп}=760$ нм) пленки с привитой ПАК до и после синтеза в ней НК серебра. Исходная пленка не флуоресцирует, тогда как образовавшиеся в результате синтеза НК серебра дают флуоресценцию в широком диапазоне длин волн возбуждения (300–650 нм) с максимумами при 315 и 495 нм [18–А].

На рисунке 11 показаны спектры электронного поглощения пленок ПП с привитой ПАК до и после синтеза в ней НК серебра при разных длительностях УФ

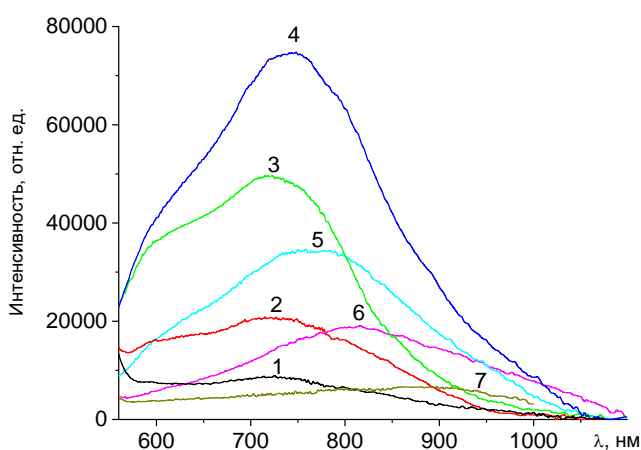
облучения. По мере облучения в спектре появляется и растет интенсивное УФ поглощение при 300–320 нм, являющееся характерным для флуоресцентных НК серебра, что указывает на образование и рост количества этих НК. Однако, начиная с 10 мин облучения, УФ поглощение падает и в спектре появляется и

растет полоса поверхностного плазмонного резонанса НЧ серебра около 470–480 нм, что говорит о «перерастании» образующихся НК в плазмонные НЧ [3–А, 13–А, 18–А]. Эти результаты согласуются со спектрами флуоресценции этих же пленок на рисунке 12. Видно, что по мере облучения пленок появляется и растет флуоресценция в области 500–900 нм, единственной причиной которой может быть только образование и рост количества НК серебра в привитой ПАК. Одновременно наблюдается длинноволновое смещение флуоресценции, обусловленное увеличением размеров НК. Начиная с 10 мин облучения, флуоресценция быстро уменьшается, что свидетельствует о «перерастании» НК в НЧ с размерами более 1–2 нм, не обладающие флуоресцентными свойствами [3–А, 13–А, 18–А].



1 – до синтеза, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 8, 6 – 10, 7 – 12, 8 – 15 мин

Рисунок 11 – Спектры поглощения пленок ПП с поверхностно-привитой ПАК до и после синтеза в ней НК серебра при разных длительностях синтеза



1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 8, 5 – 10, 6 – 12, 7 – 15 мин

Рисунок 12 – Спектры флуоресценции (λ_{возб} = 485 нм) НК серебра, синтезированных в поверхностно-привитой ПАК при разных длительностях синтеза

Исследования стабильности флуоресценции при хранении пленок в темноте при комнатных условиях показали, что после 80 дней хранения для пленки с плотностью прививки ПАК $G = 0,38$ флуоресценция падает более чем в 2 раза, а пленки с $G = 0,62$ практически не изменяется. Можно предположить, что более высокая плотность прививки приводит к более сильным водородным связям и более плотной упаковке привитых цепей. НК оказываются в более закрытой структуре («эффект клетки») и, как следствие, менее подвержены процессам окисления и агрегации [9–А, 16–А, 18–А].

В таблице 1 приведены данные по влиянию ионов тяжелых металлов на интенсивность флуоресценции НК серебра, синтезированных в привитой ПАК на пленках ПП [16–А, 18–А]. Видно, что ионы хрома (III), кадмия (II) и никеля (II) в концентрации $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л не влияют на интенсивность флуоресценции (различие между I и I_0 не превышает 5%), тогда как ионы ртути (II) снижают ее на 41%. Значит исследуемый материал потенциально может служить селективным флуоросенсором ртути в воде. При концентрации ртути

$1,0 \times 10^{-7}$ моль/л интенсивность падает на 29%. То есть снижение концентрации на два порядка с 10^{-5} до 10^{-7} моль/л ослабляет тушение флуоресценции ртутью на 12%. Исходя из этой тенденции можно ожидать, что при концентрации меньшей еще на два порядка (10^{-9} моль/л) падение интенсивности составит по крайней мере 10%, а значит оно экспериментально обнаружимо и концентрационный предел детектирования ртути составляет менее $1,0 \times 10^{-8}$ моль/л, что меньше ПДК ртути в питьевой воде [18–А].

Таблица 1 – Отношение интенсивностей флуоресценции НК серебра после (I) и до (I_0) нанесения раствора ионов тяжелого металла

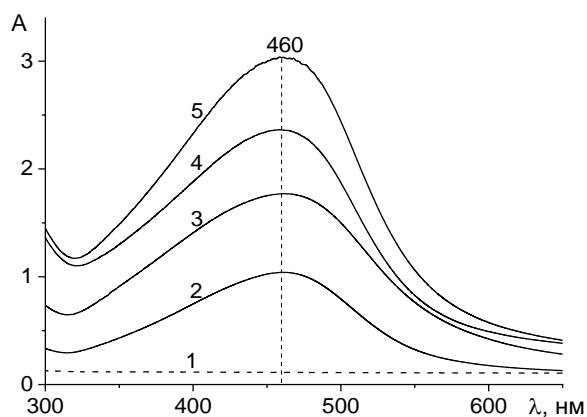
Ион	Концентрация (моль/л)	I/I_0
Hg ²⁺	$1,0 \times 10^{-7}$	0,71
Hg ²⁺	$1,0 \times 10^{-5}$	0,59
Cr ³⁺	$1,0 \times 10^{-5}$	0,97
Cd ²⁺	$1,0 \times 10^{-5}$	1,05
Ni ²⁺	$1,0 \times 10^{-5}$	0,99

Четвертая глава посвящена получению пленочных нанокомпозитов на основе НЧ серебра, иммобилизованных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП, изучению их плазмонных свойств и применению полученных материалов в качестве подложек для получения спектров ГКР.

Как показано выше, фотохимический синтез флуоресцентных НК серебра в привитой ПАК при увеличении длительности синтеза (времени облучения) приводит к «перерастанию» НК в не флуоресцирующие НЧ, обладающие плазмонными свойствами. Поэтому методы синтеза НЧ были идентичны методам синтеза НК и отличались только бóльшими длительностями УФ облучения. Для определения толщины слоя привитой ПАК определяли плотность прививки (массу привитой ПАК на единице площади) стандартным колориметрическим методом. Толщину привитого слоя получали делением плотности прививки на объемную плотность гомополимера ПАК.

Для исследования плазмонного усиления КР света на НЧ серебра в поверхностно-привитой ПАК готовили раствор родамина Б в деионизованной воде с заданной концентрацией. 20 мкл приготовленного раствора наносили на поверхность пленки ПП, содержащую НЧ серебра в слое поверхностно-привитой ПАК, и сушили в течение не менее 12 часов. Диаметр пятна, образованного красителем, составлял 4-5 мм. В изучении усиления сигнала КР на НЧ серебра синтезированных в слое привитой ПАК в зависимости от толщины слоя спектры КР возбуждались излучением гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 441,6 нм.

На рисунке 13 показаны спектры плазмонного поглощения НЧ серебра синтезированных на пленках ПП в слое привитой ПАК разной толщины при фиксированном времени синтеза (40 мин) и концентрации ионов серебра (0,1 М).

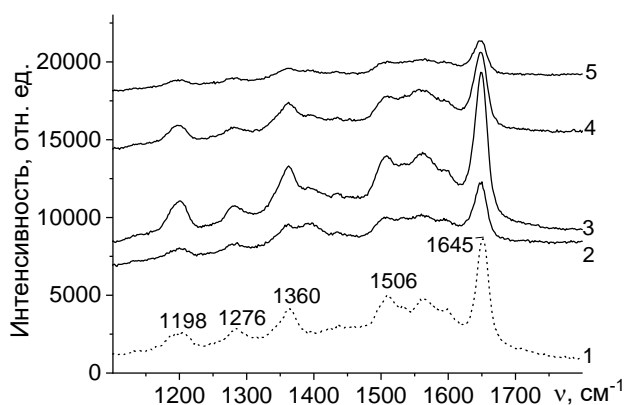


1–без НЧ; 2–14; 3–71; 4–107; 5–164 нм

Рисунок 13 – Плазмонное поглощение НЧ серебра синтезированных в слое привитой ПАК разной толщины

Видно, что с увеличением толщины слоя привитой ПАК плазмонное поглощение синтезированных в нем НЧ растет, при этом длина волны максимума поглощения и контур полосы не изменяются. Это означает, что толщина слоя ПАК не влияет на средний размер, распределение по размеру и плотность упаковки образующихся НЧ. Поэтому рост плазмонного поглощения с ростом толщины привитого слоя следует объяснить ростом количества НЧ, что в свою очередь объясняется тем, что

увеличение толщины привитого слоя увеличивает реакционный объем, в котором происходит их образование. При этом НЧ имеют трехмерную организацию и количество НЧ растет с толщиной слоя привитого полимера [6–А].



1–без НЧ, 156 нм; 2–14; 3– 1; 4–107; 5–164 нм

Рисунок 14 – КР спектр родамина Б (C=1,0×10⁻² моль/л) без НЧ серебра и ГКР спектры Родамина Б (1,0×10⁻⁵ моль/л) на слое ПАК разной толщины с НЧ серебра

На рисунке 14 показаны спектры КР родамина Б из водного раствора с концентрацией 10⁻² моль/л на пленке ПП в слое привитой ПАК толщиной 156 нм без НЧ серебра и с концентрацией 1,0×10⁻⁵ моль/л на пленках ПП в слое привитой ПАК разной толщины с НЧ серебра. Плазмонное поглощение этих образцов показано на рисунке 13 и обсуждено выше. В спектре каждого образца присутствуют все полосы КР родамина Б. Для определения ГКР-активности образцов из приведенных

на рисунке 14 спектров был рассчитан коэффициент усиления (*EF*) сигнала КР на НЧ серебра по формуле:

$$EF = \frac{I_{SERS} \times C_0}{I_0 \times C_{SERS}}, \quad (4)$$

где I_{SERS} – интенсивность полосы КР родамина Б при 1645 см⁻¹ на пленке с НЧ серебра; C_{SERS} – концентрация раствора родамина Б, нанесенного на эти пленки (1,0×10⁻⁵ моль/л); I_0 – интенсивность полосы КР родамина Б при 1645 см⁻¹ на пленке без НЧ серебра; C_0 – концентрация родамина Б на этой пленке (1,0×10⁻² моль/л).

Зависимость полученных значений *EF* от толщины слоя привитой ПАК представлена на рисунке 15. Видно, что с ростом толщины привитого слоя ГКР-активность растет, достигает максимума (*EF*=1300) при толщине слоя примерно

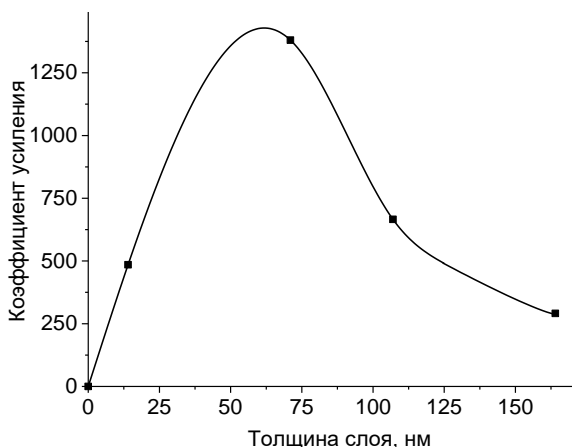


Рисунок 15 – Коэффициент усиления КР света родамина Б на НЧ серебра в слое поверхностно-привитой ПЭК в зависимости от толщины слоя

60 нм, а затем снижается. С ростом толщины привитого слоя растет количество находящихся в нем НЧ серебра, а также увеличивается объем, в котором распределяются молекулы аналита. Соответственно растет количество молекул аналита, находящихся в непосредственной близости от НЧ серебра в так называемых «горячих» точках, отвечающих за усиление КР. Это объясняет первоначальный рост усиления сигнала КР. Последующее снижение ГКР-активности можно объяснить тем, что рост

количества НЧ с увеличением толщины слоя сопровождается усилением плазмонного поглощения. В результате НЧ серебра в слоях ПЭК толще 100 нм поглощают, как следует из рисунка 13, более 99% излучения на длине волны возбуждения КР (441,6 нм), т.е. вглубь привитого слоя зондирующее излучение практически не доходит. Поэтому при относительно больших толщинах привитого слоя вклад в ГКР дают не все НЧ, а только расположенные вблизи внешней поверхности привитого слоя. Кроме того, поскольку молекулы аналита распределяются по всей толщине слоя, уменьшается количество молекул, сигнал КР от которых может быть усилен и зарегистрирован [6–А].

Разработанные подложки для ГКР-спектроскопии характеризуются равномерной по поверхности ГКР-активностью, сохраняющейся при длительном хранении [6–А], и необратимой иммобилизацией НЧ на поверхности [15–А].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что прививочная фотополимеризация акриловой кислоты (АК) из тонкого слоя раствора мономера на пленках полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) с преадсорбированным фотоинициатором в ПП протекает преимущественно на поверхности, а в ПЭ распространяется в приповерхностную область. Индукционный период реакции, обусловленный ингибирующим действием кислорода в растворе, для ПП на порядок длиннее, чем для ПЭ, хотя реакционная способность в реакциях отрыва водорода и окисления у ПП существенно больше, чем у ПЭ. Это противоречие снимается, если принять во внимание факт распространения прививки вглубь ПЭ и, напротив, её поверхностную локализацию на ПП. [1–А, 10–А]

2. Прививочная фотополимеризация АК на поверхности пленок ПП проведена при интенсивностях (I) ультрафиолетового излучения от 5–10 мВт/см², типичных для ртутных ламп, до 750 мВт/см², достигаемых за счет мощных светодиодов. Установлено, что повышение интенсивности за счет светодиодов

позволяет на порядок сократить время реакции, доведя его до 10–30 с. Обнаружена и объяснена закономерность изменения скорости реакции в зависимости от I . В диапазоне $I=5–300$ мВт/см² она растет пропорционально $(I)^{0,5}$, указывая, что всё излучение идет на возбуждение молекул фотоинициатора, которые отрывают водород от субстратного полимера, приводя к образованию радикалов роста. При $I > 300$ мВт/см² рост скорости замедляется из-за деактивации фотоинициатора в результате триплет-триплетной аннигиляции и/или двухфотонной ионизации. [2–А, 4–А, 7–А, 11–А, 12–А]

3. Прививочной фотополимеризацией АК на нетканом материале из ПП получен катионообменный сорбент. Обнаружено, что его сорбционная емкость по ионам Zn^{2+} в солевой форме растет с плотностью прививки намного быстрее чем в кислой форме, достигая значения 113 мг/г, в результате различие в сорбционной емкости между двумя формами достигает 600%. Установлено также, что рост плотности прививки полиакриловой кислоты приводит к образованию более сильных водородных связей между ее COOH-группами. [5–А, 8–А, 14–А]

4. Предложен и реализован способ получения нанокомпозитов на основе флуоресцентных нанокластеров серебра в полиакриловой кислоте, химически привитой к поверхности подложки. Полиакриловая кислота действует как стабилизатор, защищающий образующиеся нанокластеры от дальнейшего роста и агрегации, и как матрица, удерживающая их на поверхности. Получены зависимости поглощения и испускания света нанокластерами от времени их синтеза и плотности прививки полиакриловой кислоты. Установлено, что нанокластеры дают яркую флуоресценцию в области 600–900 нм в широком диапазоне длин волн возбуждения (300–600 нм), стабильны при длительном хранении. Обнаружено тушение флуоресценции нанокластеров ионами ртути и отсутствие тушения ионами других тяжелых металлов. Оценочная минимальная концентрация ртути, дающая измеримое снижение флуоресценции, составила порядка 10^{-9} моль/л. [3–А, 9–А, 13–А, 16–А, 18–А]

5. Предложен и реализован способ получения нанокомпозитов на основе плазмонных наночастиц серебра в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте на гибкой прозрачной подложке (пленке ПП). Показана необратимость иммобилизации наночастиц в полиакриловой кислоте. Установлено, что при разной толщине слоя полиакриловой кислоты, но одинаковых временах синтеза наночастиц и концентрациях раствора Ag^+ , образующиеся наночастицы имеют трехмерную организацию и их количество растет с толщиной привитого слоя без изменения размера и плотности упаковки наночастиц. Увеличение времени синтеза при одинаковой толщине слоя полиакриловой кислоты и концентрации Ag^+ приводит к росту количества наночастиц, а значит, и к росту их плотности упаковки. Такой же эффект имеет место с увеличением концентрации Ag^+ при фиксированном времени синтеза и толщине привитого слоя. При применении

данных нанокompозитов в качестве подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) получено усиление сигнала комбинационного рассеяния в 1300 раз. Показано, что подложки имеют равномерную по поверхности ГКР-активность, сохраняющуюся при их длительном хранении. [6–А, 15–А, 17–А]

Рекомендации по практическому использованию результатов

Достигнутое сокращение длительности УФ-индуцированной прививочной полимеризации на поверхности с ~10 мин до ~10 с за счет применения высокомоощных УФ светодиодов позволяет проводить прививку в непрерывном режиме, что важно для реализации способа в промышленных масштабах. Сорбент, полученный фотопрививкой ПАК на микроволокнах, перспективен для очистки воды от тяжелых металлов. Высокая селективная чувствительность пленочных носителей флуоресцентных НК серебра к ртути делает их потенциально применимыми для определения последней в питьевой воде. Пленочные носители плазмонных НЧ серебра позволяют расширить аналитический потенциал ГКР-спектроскопии на практике в рутинных измерениях.

Результаты исследований, включенные в диссертацию, использованы при разработке и создании биоспецифического сорбента для удаления липопротеинов низкой плотности из плазмы крови, запатентованного в РБ и РФ (акт о внедрении №101-01-17/1357 от 08.09.2023).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющие требованиям ВАК

1–А. Сравнительное исследование методом ИК спектроскопии НПВО фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности полиэтилена и полипропилена / А.А. Горбачев, Л.В. Шкрабатовская, Л.К. Приходченко, О.Н. Третинников // Журн. прикл. спектроск. – 2014. – Т. 81, № 5. – С. 683–686.

2–А. Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности с использованием излучения высокомоощных ультрафиолетовых светодиодов / О.Н. Третинников, А.А. Горбачев, Е.В. Луценко, Л.В. Шкрабатовская, А.В. Данильчик, Л.К. Приходченко // Высокомолек. соед. Б. – 2016. – Т. 58, № 3. – С. 231-237.

3–А. Третинников, О.Н. Синтез флуоресцентных нанокластеров серебра, иммобилизованных на пластиковых подложках, с помощью поверхностно-привитой полимерной матрицы-темплата / О.Н. Третинников, А.А. Горбачев, П.П. Першукевич // Журн. прикл. спектр. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 828-832.

4–А. Фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности под действием высокоинтенсивного УФ-излучения / А.А. Горбачев, Т.М. Шейпак, А.В. Данильчик, Е.В. Луценко, О.Н. Третинников // Известия НАН Беларуси, Сер. хим. наук. – 2017. – № 3. – С. 85-89.

5–А. Третинников, О.Н. Сорбция ионов цинка нетканым материалом из полипропилена, модифицированным полиакриловой кислотой, привитой к поверхности волокна: роль плотности прививки и водородных связей / О.Н. Третинников, А.А. Горбачев, Т.М. Шейпак // Высокомолек. соед. А. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 284–288.

6–А. Горбачев, А.А. Гибкие ГКР-активные подложки на основе наночастиц серебра, выращенных в полиакриловой кислоте, привитой к пленке полипропилена / А.А. Горбачев, И.А. Ходасевич, О.Н. Третинников // Журн. прикл. спектр. – 2020. – Т. 87, № 2. – С. 234–239.

Другие статьи в рецензируемых научных журналах

7–А. Горбачев, А.А. УФ-индуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на пленках полипропилена под действием излучения светодиодов / А.А. Горбачев, Л.В. Шкрабатовская, А.В. Данильчик // Молодежь в науке-2014: прил. к журн. «Известия НАН Беларуси», Ч.1. Сер. хим. наук – 2015, – С. 5–8.

8–А. Синтез и свойства карбоксильного сорбента на основе нетканого микроволоконистого материала из полипропилена / А.А. Горбачев, О.Н. Третинников, Л.К. Приходченко, Л.В. Шкрабатовская, А.В. Данильчик // Молодежь в науке-2015: прил. к журн. «Известия НАН Беларуси», Ч.1. Сер. хим. наук – 2016, – С. 89–92.

9–А. Оптические свойства нанокластеров серебра, синтезированных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте при разных плотностях прививки / О.Н. Третинников, А.А. Горбачев, Н.И. Сушко, П.П. Першукевич // Оптика и спектроскопия – 2019. – Т. 126, № 2. – С. 220–223.

Статьи в сборниках трудов научных конференций

10–А. Горбачев, А.А. Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена и полипропилена – сравнительное исследование методом ИК спектроскопии НПВО / А.А. Горбачев, Л.В. Шкрабатовская // Сборник трудов Международной школы-конференции молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики», Минск, Беларусь, 11-13 ноября 2014 г. – Минск: 2014, – С. 222–227.

11–А. Использование излучения мощных УФ светодиодов для достижения высоких скоростей прививочной фотополимеризации на поверхности / А.А. Горбачев, Л.В.Шкрабатовская, А.В. Данильчик, Л.К. Приходченко, Е.В. Луценко, О.Н. Третинников // Сборник трудов 10-го Семинара «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе», Минск, Беларусь, 26–29 мая 2015 г. – С. 226–228.

12–А. Горбачев, А.А. Влияние интенсивности излучения высокомоощных УФ светодиодов на скорость прививочной фотополимеризации на поверхности / А.А. Горбачев, Т.М. Шейпак, А.В. Данильчик // Сборник трудов Международной

школы-конференции молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики», Минск, Беларусь, 8-10 июня 2016 г. – Минск: 2016, – С. 302-306.

13–А. Fluorescent Silver Nanoclusters Irreversibly Bound to Plastic Substrates / А.А. Gorbachev, Т.М. Sheypak, Р.Р. Pershukevich, О.Н. Treinnikov // Proceedings of international conference Nanomeeting – 2017, Minsk, Belarus, 30 May – 2 June 2017. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore: 2017. – P. 327-330.

14–А. Шейпак, Т.М. Сорбция ионов цинка нетканым материалом из полипропилена, модифицированном поверхностно-привитой полиакриловой кислотой: влияние плотности прививки и водородных связей в привитом полимере / Т.М. Шейпак, А.А. Горбачев // Молодежь в науке-2017: материалы Междунар. конф. молодых ученых (Минск, 30 октября — 2 ноября 2017 г.), ч. 2 / редкол.: В.Г. Гусаков [и др.],– С. 418-425.

15–А. Горбачев, А.А. Синтез плазмонных наночастиц серебра, необратимо иммобилизованных на гибких полимерных подложках / А.А. Горбачев, Т.М. Шейпак, О.Н. Третинников // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена, 2018. – С. 61-66.

16–А. Gorbachev, А.А. Fluorescence properties of silver nanoclusters synthesized in surface-grafted polymer template / А.А. Gorbachev, О.Н. Tretinnikov // Interaction of Radiation with Solids: Proceedings. of the 13th Int. conf., Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019 / ed.: V.V. Uglov [et al.]. – Minsk: BSU, 2019. – P. 344-345.

17–А. Горбачев, А.А. Получение и оптические свойства трехмерных ансамблей плотноупакованных наночастиц серебра, иммобилизованных на гибкой полимерной подложке / А.А. Горбачев, О.Н. Третинников // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 13-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 30 сент. – 3 окт. 2019 г./ редкол.: В.В. Углов [и др.]. – Минск: БГУ, 2019. – С. 375-377.

18–А. Радиационный синтез и оптические свойства флуоресцентных металлических нанокластеров, иммобилизованных на гибких пластиковых подложках / А.А. Горбачев, О.Н. Третинников, А.А. Романенко // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 14-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 21 – 24 сент. 2021 г. / редкол.: В.В. Углов [и др.]. – Минск: БГУ, 2021. – С. 439-443.

РЕЗЮМЕ

Горбачев Александр Александрович

Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиолефинов и функциональные материалы на ее основе

Ключевые слова: полимерные материалы, прививочная фотополимеризация, поверхность, нанокластеры, наночастицы, флуоресценция, гигантское комбинационное рассеяние, поверхностная иммобилизация, оптические свойства, сенсоры.

Цель работы: установить закономерности протекания фотоиндуцированной прививочной полимеризации из тонкого слоя водного раствора акриловой кислоты на поверхности полиолефинов с преадсорбированным не растворимым в воде фотоинициатором, синтезировать и исследовать новые функциональные материалы на основе полиолефинов, модифицированных поверхностно-привитой полиакриловой кислотой.

Методы исследования: ИК спектроскопия НПВО, спектрофотометрия, флуоресцентная спектроскопия, КР спектроскопия.

Результаты работы: обнаружены и объяснены различия в протекании УФ-индуцированной прививочной полимеризации на полиэтилене и полипропилене. Обнаружено влияние плотности прививки полиакриловой кислоты на силу водородных связей между ее СООН-группами и на ее ионообменные свойства в солевой и кислой форме. Исследованы возможности ускорения УФ-индуцированной прививочной полимеризации на поверхности за счет увеличения интенсивности УФ излучения, определен и объяснен верхний предел интенсивности, выше которого дальнейшее существенное ускорение реакции невозможно. Реализован синтез флуоресцентных нанокластеров и плазмонных наночастиц серебра в слоях поверхностно-привитого полимера на пластиковых носителях, установлены и объяснены флуоресцентные и плазмонные характеристики этих оптических материалов в зависимости от режимов получения.

Рекомендации по использованию: достигнутое сокращение длительности процесса УФ-индуцированной прививочной полимеризации позволяет проводить прививку в непрерывном режиме, что важно для крупнотоннажного производства. Полученный ионообменный материал перспективен для очистки воды от тяжелых металлов. Селективная чувствительность пленочных носителей флуоресцентных нанокластеров серебра к ртути делает их потенциально применимыми для определения последней в питьевой воде. Пленочные носители плазмонных наночастиц серебра позволяют расширить аналитический потенциал ГКР-спектроскопии на практике в рутинных измерениях.

РЭЗІЮМЭ

Гарбачоў Аляксандр Аляксандравіч

Фотаіндуцыраваная прышчэпачная палімерызацыя акрылавай кіслаты на паверхні поліалефінаў і функцыянальныя матэрыялы на яе аснове

Ключавыя словы: палімерныя матэрыялы, прышчэпачная фотопалімерызацыя, паверхня, нанакластэры, наначасціцы, флуарэсцэнцыя, гіганцкае камбінацыйнае расейванне, павярхоўная імабілізацыя, аптычныя ўласцівасці, сэнсары.

Мэта работы: усталяваць заканамернасці праходжання фотаіндукаванай прышчэпачнай палімерызацыі з тонкага пласта воднага раствора акрылавай кіслаты на паверхні поліалефінаў з прэадсарбаваным нерастваральным у вадзе фотаініцыятарам, сінтэзаваць і даследаваць новыя функцыянальныя матэрыялы на аснове поліалефінаў, мадыфікаваных павярхоўна-прышчэпленай поліакрылавай кіслатой.

Метады даследавання: ІЧ спектраскапія парушанага поўнага ўнутранага адбіцця, спектрафатометрыя, флуарэсцэнтная спектраскапія, КР спектраскапія.

Вынікі працы: выяўлены і растлумачаны адрозненні ў праходжанні УФ-індукаванай прышчэпачнай палімерызацыі на поліэтылене і поліпрапілене. Выяўлены ўплыў шчыльнасці прышчэпкі поліакрылавай кіслаты на сілу вадародных сувязяў паміж яе COOH-групамі і на яе іонаабменную ёмістасць у солевой і кіслай формах. Даследаваны магчымасці паскарэння УФ-індукаванай прышчэпачнай палімерызацыі на паверхні за кошт павелічэння інтэнсіўнасці УФ выпраменьвання, вызначана і растлумачана верхняя мяжа інтэнсіўнасці, вышэй якой далейшае істотнае паскарэнне рэакцыі немагчыма. Рэалізаваны сінтэз флуарэсцэнтных нанакластэраў і плазмонных наначасціц срэбра ў пластах павярхоўна-прышчэпленага палімера на пластыкавых носбітах, устаноўлены і растлумачаны флуарэсцэнтныя і плазмонныя характарыстыкі гэтых аптычных матэрыялаў у залежнасці ад рэжымаў атрымання.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: дасягнутае скарачэнне працягласці працэсу УФ-індукаванай прышчэпачнай палімерызацыі дазваляе праводзіць прышчэпку ў бесперапынным рэжыме, што важна для буйнатарнага вытворчасці. Атрыманы іонаабменны матэрыял перспектыўны для ачысткі вады ад цяжкіх металаў. Селектыўная адчувальнасць плёначных носбітаў флуарэсцэнтных нанакластэраў срэбра да ртуці робіць іх патэнцыяльна дастасавальнымі для вызначэння апошняй у пітной вадзе. Плёнкавыя носбіты плазмонных наначасціц срэбра дазваляюць пашырыць аналітычны патэнцыял ГКР-спектраскапіі на практыцы ў руцінных вымярэннях.

SUMMARY

Gorbachev Alexander Alexandrovich

Photoinduced graft polymerization of acrylic acid on the surface of polyolefins and functional materials based on it

Keywords: polymeric materials, grafting photopolymerization, surface, nanoclusters, nanoparticles, fluorescence, SERS, surface immobilization, optical properties, sensors.

Aim of the work: establish the patterns of photoinduced graft polymerization from a thin layer of an aqueous solution of acrylic acid on the surface of polyolefins with a pre-adsorbed water-insoluble photoinitiator, synthesize and study new functional materials based on polyolefins modified with surface-grafted polyacrylic acid.

Research methods: ATR IR spectroscopy, spectrophotometry, fluorescence spectroscopy, Raman spectroscopy.

The results of the work: differences in the course of UV-induced graft polymerization on polyethylene and polypropylene were found and explained. The influence of the grafting density of polyacrylic acid on the strength of hydrogen bonds and on the ion-exchange capacity between its salt and acid forms was found. The possibilities of accelerating UV-induced graft polymerization on the surface by increasing the intensity of UV radiation have been studied, and the upper limit of intensity, above which further significant acceleration of the reaction is impossible, has been determined and explained. The synthesis of fluorescent nanoclusters and plasmonic silver nanoparticles in layers of a surface-grafted polymer on plastic carriers has been realized, and the fluorescent and plasmonic characteristics of these optical materials have been found and explained depending on the production modes.

Recommendations for use: The achieved reduction in the duration of the UV-induced graft polymerization process allows continuous grafting, which is important for large-scale production. The resulting ion-exchange material is promising for the purification of water from heavy metals. The selective sensitivity of film carriers of fluorescent silver nanoclusters to mercury ions makes them potentially applicable for the determination of mercury in drinking water. Immobilization of plasmonic silver nanoparticles on plastic films make it possible to expand the analytical potential of SERS spectroscopy in practice in routine measurements.

Подписано в печать 20.02.2024 Формат 60x84_{1/16} Бумага офсетная
Печать цифровая Усл.печ.л. 1,3 Уч.изд.л. 1,4 Тираж 60 экз. Заказ 6557
ИООО «Право и экономика» 220072 Минск Сурганова 1, корп. 2 Тел. 8 029 684 18 66
Отпечатано на издательской системе Gestetner в ИООО «Право и экономика»
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий, выданное
Министерством информации Республики Беларусь 17 февраля 2014 г.
в качестве издателя печатных изданий за № 1/185