

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ С МОРФОЛОГИЕЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Д.М. Точиллов, О.В. Слепцова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 10.03.2025 г.

Аннотация. Полимерные наноструктуры с различной морфологией (размером, формой и пространственной организацией) являются перспективными объектами для создания материалов с уникальными свойствами и функциональными особенностями. Оптимизация методов синтеза полимерных систем со сложной архитектурой считается актуальной задачей и имеет существенную практическую значимость.

Полиакрилатные наносферные объекты с морфологией типа «ядро-оболочка» получали методом эмульсионной полимеризации (материал «ядра») и последующей затравочной полимеризации (материал «оболочки»). Полимером ядра являлся полибутилметакрилат или полибутилакрилат, полимером оболочки – сетчатый поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат, сшивающим агентом выступал дивинилбензол. Особенность данной работы заключалась в применении полимерного ПАВ Pluronic P123.

Выявлена взаимосвязь скорости процесса эмульсионной полимеризации и конверсии акрилатных мономеров ядра с мицеллообразованием эмульгатора Pluronic P123, осложненным его полимерной природой, конформационными и надмолекулярными эффектами. При малых концентрациях полимерного ПАВ мицеллярная структура не формируется, в растворе образуются лишь крупные нестабильные ассоциаты молекул ПАВ. В таких условиях полимеризация либо не протекает вовсе, либо протекает с малой конверсией мономеров или образованием коагулята.

Доказанное методом динамического рассеяния света монодисперсное состояние частиц «ядро-оболочка» в синтезированных дисперсиях предполагает протекание процесса полимеризации в мицеллах Pluronic P123. Установленная поверхностная активность и адсорбционная способность мономера оболочки N,N-диметиламиноэтилметакрилата при отсутствии у него мицеллообразующей способности подтверждает формирование в процессе полимеризации частиц типа «ядро-оболочка».

Методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и проникающей электронной микроскопии подтверждены наноразмер, сферическая форма и структура полимерных частиц.

Водные дисперсии, содержащие полиакрилатные наносферы «ядро-оболочка», являются агрегативно-устойчивыми благодаря неэлектростатическому структурно-механическому фактору, обеспечиваемому неионогенным полимерным ПАВ Pluronic P123, молекулы которого адсорбированы на поверхности частиц латекса.

Результаты исследования могут быть использованы для осуществления синтеза полимерных нанообъектов сферической формы с морфологией типа «ядро-оболочка» и дальнейшей их модификации с целью получения нанокомпозитных материалов с требуемыми свойствами.

Ключевые слова: наносферы, «ядро-оболочка», эмульсионная полимеризация, бутилакрилат, бутилметакрилат, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, Pluronic P123, мицеллообразование, динамическое рассеяние света.

Наноматериалы полимерной природы широко внедряются и используются в различных областях науки и техники. Активно ведутся разработки перспективных нанообъектов с уникальными свойствами, обусловленными особенностями

строения, полимерным состоянием и способами получения [1, 2]. Особое место среди полимерных материалов занимают сферические наночастицы с самой разнообразной морфологией как поверхности, так и внутреннего пространства [3–7]. Микро- и наносферы из различных полимеров возможно использовать в качестве микро- и нано-

реакторов, транспортеров различных биологически активных компонентов, концентраторов, экстракторов и хранителей ионов или же наночастиц металлов. Полимерные сферические объекты привлекают внимание ученых из самых различных областей фундаментальных наук, медицины, технологии [8-12].

Основной способ получения подобных объектов – гетерофазная полимеризация с последующим преобразованием [1, 13-15]. Для создания сферических частиц с различной морфологией зачастую используются смеси мономеров, а не один мономер – дальнейшие преобразования ведутся уже с сополимерными материалами. В большинстве случаев синтез полимерных сферических объектов с морфологией типа «ядро-оболочка» осуществляется для дальнейшего удаления ядер посредством каких-либо модифицирующих воздействий и получения частиц с морфологией типа «полые сферы» [1, 3, 5-9]. Полимерные наночастицы синтезируются различными методами, выбор конкретного метода зависит от требуемых физико-химических характеристик материала [2, 4, 7, 13]. Эмульсионная полимеризация, путем которой обычно и получают сферические полимерные нанообъекты, выделяется ярко выраженными особенностями механизма, благодаря чему для нее характерны большие скорости и степени полимеризации. Эмульсионная полимеризация, являющаяся гетерофазным процессом свободно-радикальной полимеризации, включает процесс формирования эмульсии сравнительно гидрофобного мономера в воде при содействии ПАВ и последующую реакцию инициирования.

ПАВ – важный компонент полимеризационной смеси, варьирование химической природы и количественного содержания которого позволяет существенным образом менять условия протекания процесса полимеризации [13, 15]. Отдельный интерес представляет использование при синтезе в качестве стабилизатора коллоидной системы полимерных ПАВ. Полимеры, обладающие поверхностной активностью, могут быть построены по одной из трех схем: привитие гидрофобных цепей к гидрофильным полимерным остовам (т.е. к основной цепи); привитие гидрофильных цепей к гидрофобным полимерным остовам; чередование гидрофильных и гидрофобных участков в макромолекулах. Возможно, также, комбинирование схем. Среди множества синтетических блок-сополимеров, обладающих поверхностной активностью, наиболее распространены сополи-

меры полиалкенгликолей. Например, ПЭГ-ППГ-ПЭГ блок-сополимеры – широко представленные и изученные, коммерчески доступные неионогенные ПАВ, известные под названиями Плуроники (Pluronic) или Полоксамеры (Poloxamers) [16-17]. В общем случае, мицеллы блок-сополимеров отличаются от мицелл низкомолекулярных ПАВ большим размером, а также отсутствием резкого разделения между блоками, формирующими ядро мицелл и блоками, формирующими «корону» (в противоположность низкомолекулярным ПАВ, у которых изоляция гидрофобных «хвостов» и полярных групп выражена ярко). Однако мицеллы, составленные и из полимерных ПАВ, и из низкомолекулярных, в большей части функциональных аспектов схожи. Крупные амфифильные молекулы блок-сополимеров – таких, как Плуроники ПЭГ-ППГ-ПЭГ, – относительно просто формируют большое разнообразие микро- и наноструктур как в отсутствии, так и в присутствии растворителей и/или других добавок [17-18]. Более того, их макромолекулярная природа обеспечивает широкие рамки размерных и временных масштабов при формировании структур или переходах между ними. Поэтому триблок-сополимеры – очень перспективный материал для различных областей применения [19-21].

Цель настоящей работы состояла в выборе и оптимизации методики синтеза полиакрилатных наночастиц с морфологией «ядро-оболочка», стабилизированных полимерным ПАВ Pluronic P123.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были выбраны полимерные наносферы с морфологией типа «ядро-оболочка». Данный тип объектов получают последовательным синтезом сферических частиц (ядер) из полимера или сополимера одного состава и последующим формированием полимерной оболочки иного, чем ядро, химического состава. Наносферы такого типа впоследствии могут быть преобразованы в полимерные объекты с другой морфологией («полые сферы», «погремушка», пористые структуры) [1, 3, 9].

Мономерами для полимерных нанофер послужили эфиры акриловой и метакриловой кислот. В качестве мономера ядра использовались коммерчески доступные бутилакрилат (БА) или бутилметакрилат (БМА) (АО «Вектон», Россия). Перед осуществлением полимеризации проводилась очистка перегонкой при пониженном давлении. В качестве сомономеров оболочки использовались

коммерческие N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА, Sigma-Aldrich Inc., USA) и дивинилбензол (ДВБ, АО «Вектон», Россия), без предварительной подготовки.

Инициатор – персульфат калия $K_2S_2O_8$ (ПСК, квалификация «Ч») использовался коммерческий (АО «Вектон», Россия), перед использованием был перекристаллизован из воды.

Активатор – метабисульфит натрия $Na_2S_2O_5$ (квалификация «Ч») использовался коммерческий (АО «Вектон», Россия), без предварительной подготовки.

Полимерное ПАВ Pluronic P123 (ПЭГ₂₀-ППГ₇₀-ПЭГ₂₀, $M_r = 5750$) использовалось коммерческое (Sigma-Aldrich Inc., USA), без предварительной подготовки.

Синтез дисперсии, содержащей частицы «ядро-оболочка», осуществлялся в две стадии. Первая стадия – проведение эмульсионной полимеризации мономера ядра – БА или БМА. Процесс полимеризации реализуется полунепрерывным способом, который заключается в постепенном (порционном, в данном случае) введении реагентов в реактор и последующей выгрузке готового латекса единовременно. Сначала готовится преземulsion следующим образом: 50 % объема воды (дисперсионной среды), с растворенным ПАВ Pluronic P123, помещаются в термостойкий химический стакан, туда же добавляется весь объем мономера – БА или БМА. Далее преземulsion подвергают диспергированию с помощью УЗ (рожковый диспергатор УЗГ13-0.1/22, 22 кГц) в течение 15 минут.

Вторую половину объема воды помещают в реактор – трехгорлую круглодонную колбу. В реактор добавляют 60 % раствора инициатора. Обеспечивают перемешивание в реакторе со скоростью 400 ± 10 об/мин, систему снабжают холодильником и организуют подачу инертного газа аргона (Ar). Систему нагревают до температуры $65^\circ C$. 10 % объема диспергированной преземulsion и 10 % растворенного активатора прибавляют по каплям медленно в реактор. При появлении опалесценции (голубой оттенок, диагностический признак формирования ультрамикрорегетерогенных полимерно-мономерных частиц и протекания процесса полимеризации в целом) добавляют новую порцию преземulsion и активатора. Добавление порций преземulsion и активатора производят до исчерпания и преземulsion, и активатора. После прибавления последней порции преземulsion и активатора в систему добавляют остаток

инициатора (40 %). Продолжают процесс полимеризации в течение 30-60 минут.

Вторая стадия синтеза дисперсии с частицами «ядро-оболочка» – эмульсионная затравочная полимеризация сомономеров оболочки ДМАЭМА и ДВБ в качестве сшивающего агента. Смесь мономеров ДМАЭМА и ДВБ порциями по каплям медленно прибавляется в реактор. Через 10 минут после загрузки смеси сомономеров в реактор добавляют инициатор по каплям. Процесс затравочной полимеризации сомономеров оболочки осуществляют в течение еще примерно 30 минут.

Полученную дисперсию (латекс) с частицами типа «ядро-оболочка» очищают диализом в статических условиях: растворитель – дистиллированная вода, материал мембраны – целлофан. С помощью диализа производится очистка латекса от продуктов распада инициатора и активатора, а также от оставшихся молекул мономеров.

Размеры полимерных наночастиц определяли на модульном спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor-Complex с He-Ne лазером. Конверсию оценивали гравиметрически на анализаторе влажности A&D MX-50. Форму и морфологию частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа LIBRA 120 PLUS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе используется полимерное ПАВ Pluronic P123 в качестве эмульгатора. P123 – неионогенное мицеллообразующее ПАВ полимерной природы, что обуславливает отличия от поведения низкомолекулярных ПАВ и влияет на процесс полимеризации. Pluronic P123 является триблок-сополимером, блоки ПЭГ – гидрофильные фрагменты, ориентируются в сторону дисперсионной среды (вода), блок ППГ – гидрофобный фрагмент, ориентирующийся в сторону гидрофобной фазы. Мицеллы макромолекулярных ПАВ крупнее мицелл низкомолекулярных ПАВ, размеры могут отличаться в разы. Конформационные и надмолекулярные эффекты приводят к тому, что мицеллообразованию предшествует ассоциация макромолекул, формирование нестабильных конгломератов, которые уже самоорганизуются в мицеллярную псевдофазу, а далее могут спутываться, и в системе происходит гелеобразование.

Методом динамического рассеяния света был определен размер частиц в растворах ПАВ Pluronic P123 при различной концентрации полимера (рис. 1).

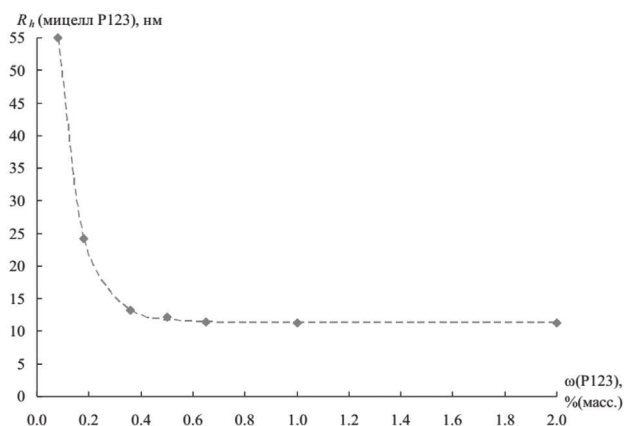


Рис. 1. Кривая зависимости гидродинамического радиуса мицелл R_h полимерного ПАВ Pluronic P123 от концентрации P123

Более того, при малых концентрациях P123 система является полидисперсной, распределение частиц по размерам – широкое (рис. 2).

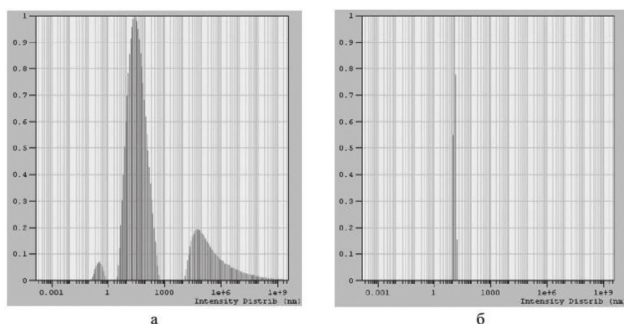


Рис. 2. Гистограммы распределения агрегатов и мицелл полимерного ПАВ Pluronic P123 по размерам при концентрации: а – $\omega(\text{P123}) < 0,4 \%$ (масс.); б – $\omega(\text{P123}) > 0,4 \%$ (масс.)

В качестве мономера ядра использовались бутилакрилат (БА) или бутилметакрилат (БМА). При малых концентрациях мономера и достаточном количестве ПАВ, при порционной загрузке мономера (полунепрерывный режим), т.е. при условиях описываемого эксперимента полимеризация происходит чрезвычайно быстро, контроль за скоростью и конверсией мономера осуществить не удастся. Полимеризация завершается с максимально возможными значениями конверсии уже в первые минуты после загрузки последних порций мономера, активатора и инициатора. Осуществлять контроль максимально возможной конверсии удастся изменением концентрации полимерного ПАВ.

При увеличении концентрации ПАВ увеличивается и максимальная конверсия мономера ядра (рис. 3). Такая тенденция характерна и для по-

лимеризации БА, как мономера ядра, и для БМА. В случае использования БА такой контроль осуществлять проще, чем в случае применения более гидрофобного БМА. Уже при довольно низких концентрациях ПАВ ($< 0,1 \%$ (масс.)), БА полимеризуется до конверсии свыше 50 %. Максимальная конверсия БА $P(\text{max}) \approx 93 \%$ достигается уже при концентрациях ПАВ $\omega(\text{P123}) > 0,4 - 0,5 \%$ (масс.). Однако при таком содержании P123 в системе, в которой осуществляется полимеризация БМА, конверсия достигает лишь 70 %, далее наблюдается «плато» – при возрастании концентрации ПАВ конверсия БМА не увеличивается. И лишь только при $\omega(\text{P123}) \geq 1,0 \%$ (масс.) конверсия БМА достигает максимума $P(\text{max}) \approx 95 \%$. При концентрации $\omega(\text{P123}) < 0,5 \%$ конверсия БМА резко снижается. Более того, воспроизводимость значений конверсии БМА при таких концентрациях ПАВ очень низка.

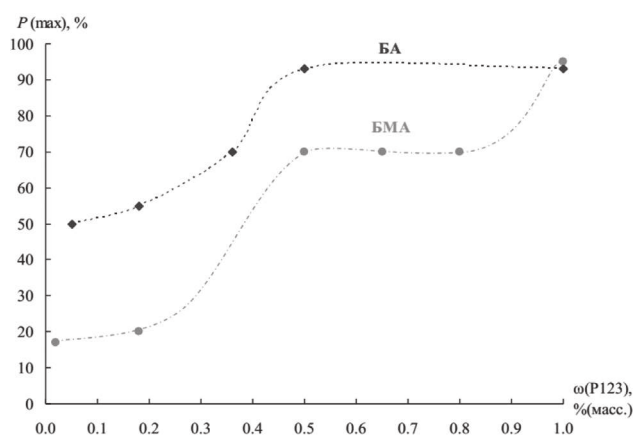


Рис. 3. Кривые зависимости максимальной конверсии мономера ядра $P(\text{max})$ БА и БМА от концентрации полимерного ПАВ Pluronic P123

Размер мицелл полимерного ПАВ Pluronic P123, как и следовало ожидать, существенно больше мицелл традиционных низкомолекулярных ПАВ – примерно в два раза, R_h (мицелл P123) ≈ 11 нм. Это объясняется макромолекулярной природой ПАВ – молекулы P123 существенно крупнее молекул низкомолекулярных ПАВ. Взаимная ориентация гидрофильных и гидрофобных блоков, а также конформационные эффекты усложняют уплотнение в структуру мицелл. В результате, мицеллы полимерных ПАВ не только крупнее, но и «упаковка» молекул в них менее компактная, чем в мицеллах низкомолекулярных ПАВ.

В целом, для полимеризации и БА, и БМА, характерно появление «плато» при переходе через рубеж $\omega(\text{P123}) \approx 0,4 - 0,5 \%$ (масс.). Именно

при таких концентрациях в растворах полимерного ПАВ Pluronic P123 образуются стабильные мицеллы малых размеров ($R_h \approx 11$ нм), система становится монодисперсной.

В случае более гидрофильного БА полимеризация могла происходить со значительной конверсией и при меньшем содержании ПАВ, поскольку нуклеация полимерно-мономерных частиц возможна и в мицеллах, и в объеме, и в каплях мономера. Ассоциация молекул ПАВ обеспечивала возможность протекания зарождения частиц по всем трем механизмам. Однако, при достижении определенного уровня конверсии, макромолекул эмульгатора перестает хватать на обеспечение покрытия всей суммарной возрастающей поверхности полимерно-мономерных частиц и полимеризация приостанавливается – достигается максимальная конверсия при конкретной концентрации ПАВ. При концентрациях P123, отвечающих формированию мицеллярной системы (0,4 – 0,5 % (масс.)), конверсия сразу достигает максимальных значений и далее, при возрастании содержания ПАВ, не изменяется.

При полимеризации более гидрофобного БМА возможен, по большому счету, лишь один механизм нуклеации – мицеллярный. При концентрации ПАВ, недостаточной для образования стабильных мицелл ($\omega(\text{P123}) > 0,4 - 0,5$ % (масс.)), процесс полимеризации, если и протекает, характеризуется низкой конверсией, низкой скоростью, зачастую образуется коагулом вследствие существенной нехватки молекул эмульгатора. При концентрациях ПАВ $\omega(\text{P123}) > 0,4 - 0,5$ % (масс.) полимеризация протекает стабильно, максимальная конверсия достигает 70 % и даже 95 % при $\omega(\text{P123}) \geq 1,0$ % (масс.) – молекул полимерного ПАВ достаточно для формирования мицелл и, в дальнейшем, для покрытия возрастающей поверхности полимерно-мономерных частиц.

Природа мономера ядра и концентрация полимерного ПАВ существенно влияют на размер получаемых полимерных наносфер. Известно, что с увеличением полярности мономера возрастает размер образующихся полимерных частиц. Анализ экспериментальных данных, полученных методом динамического рассеяния света, позволяет сравнивать размерные характеристики латексов на основе ПБА и ПБМА. На рис. 4 представлены гистограммы распределения полимерных наносфер на основе мономеров БА и БМА по размерам при $\omega(\text{P123}) > 0,4 - 0,5$ % (масс.).

При полимеризации БА формировались частицы размером примерно 200 нм (диаметр частиц),

латексные системы получались монодисперсными. При меньших концентрациях ПАВ возникала полидисперсность, размеры частиц варьировались от 180 нм до 260 нм, что объясняется более активной нуклеацией по всем трем механизмам, чем при полимеризации в присутствии ПАВ в мицеллярной форме, когда превалирует мицеллярный механизм нуклеации. Следует отметить, что при использовании полимерного ПАВ размер частиц ПБА больше, чем при использовании низкомолекулярного ПАВ (додецилсульфат натрия). Данный факт отлично иллюстрирует те зависимости размера частиц от природы мономера и ПАВ, которые были обозначены выше.

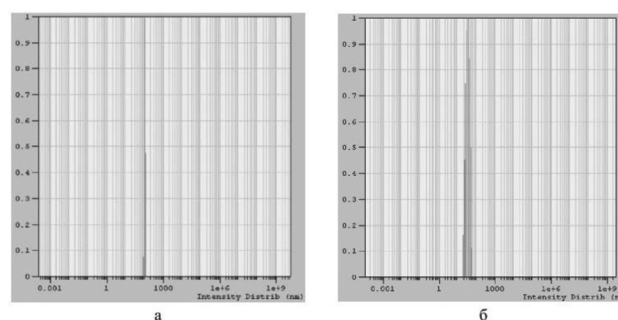


Рис. 4. Гистограммы распределения полимерных частиц по размерам при концентрации $\omega(\text{P123}) > 0,4-0,5$ % (масс.) на основе: а – ПБА ($R_h \approx 100$ нм); б – ПБМА ($R_h \approx 40$ нм)

Полимеризация БМА приводит к формированию существенно меньших частиц – размером около 80 нм. Это объясняется тем, что нуклеация происходит почти исключительно по мицеллярному механизму, сольбилизирующийся мицеллами мономер гидрофобен и, потому, плотность упаковки его молекул существенно выше (отсутствуют молекулы дисперсионной среды, нерастворимые в мономере). Кроме того, распределение частиц по размерам шире, чем в случае ПБА, система отличается большей полидисперсностью. Это может быть связано с нехваткой (вплоть до 1 % (масс.) в случае полимеризации БМА, как было указано выше) молекул ПАВ для покрытия всей поверхности зарождающихся полимерно-мономерных частиц и частиц латекса, что приводит к коагуляции и проявляется в увеличении степени полидисперсности системы. Размер частиц варьируется от 60 нм до 120 нм, особенно существенен разброс при $\omega(\text{P123}) < 0,4 - 0,5$ % (масс.) – в этих условиях появляются и агрегаты, вызванные коагуляцией.

Далее производилась заправочная полимеризация сомономеров оболочки N,N-диметил-

аминоэтилметакрилата и дивинилбензола на основе полученных ранее частиц ПБА или ПБМА. Молекулы ДВБ гидрофобны, следовательно, будут адсорбироваться на поверхности полимерно-мономерных частиц и полимерных частиц ПБА или ПБМА. Молекулы же ДМАЭМА имеют как гидрофобную часть, так и гидрофильную группу – третичный атом азота, имеющий неподеленную электронную пару и, потому, обладающий основными свойствами. Наличие гидрофильных и гидрофобных частей в молекулах ДМАЭМА – характерный признак ПАВ. N,N-диметиламиноэтилметакрилат является немицеллообразующим ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс молекул этого мономера не обеспечивает необходимых для образования мицелл свойств. Следовательно, при попадании в реактор, данное ПАВ не формирует собственной мицеллярной псевдофазы, а адсорбируется, как и гидрофобный сшивающий агент ДВБ, на поверхности «затравок» – полимерно-мономерных частиц или частиц латекса ядер, состоящих из ПБА или ПБМА. Таким образом, обеспечивается осуществление затравочной полимеризации сомономеров оболочки ДМАЭМА и ДВБ.

В присутствии большого количества эмульгатора Pluronic P123 и при малых концентрациях как затравочных частиц, так и сомономеров оболочки, сополимеризация ДМАЭМА и ДВБ протекает очень быстро. В случае наносфер «ядро-оболочка» на основе ПБА размер частиц увеличился примерно на 20 нм, в случае сфер на основе ПБМА – примерно на 10 нм. Частицы имеют четко выраженные границы и близкую к сферической форму, получаемые дисперсные системы представлены совокупностью дискретных полимерных частиц с плотной упаковкой макромолекул (рис. 5).

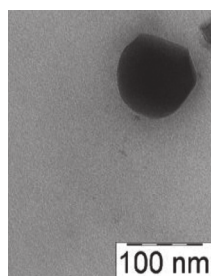


Рис. 5. ПЭМ-изображение полимерной частицы «ядро-оболочка» (ядро – ПБМА)

Контроль размеров частиц латексов во времени позволяет судить о стабильности получаемых дисперсных систем – структурно-механический (обусловленный наличием полимерного ПАВ) фактор делает синтезированную дисперсию агрегативно-устойчивой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмульсионной полимеризации при участии полимерного неионогенного ПАВ Pluronic P123 получены полиакрилатные наносферы с морфологией типа «ядро-оболочка» в виде агрегативно-устойчивой водной дисперсии с узким распределением частиц по размерам. Ядро сферических полимерных частиц представлено полибутилакрилатом или полибутилметакрилатом, а оболочка – сшитым поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилатом.

Выявлена взаимосвязь скорости процесса эмульсионной полимеризации и конверсии акрилатных мономеров ядра с мицеллообразованием эмульгатора Pluronic P123, осложненным его полимерной природой. Установлено, что синтез оболочки из поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата вокруг затравочных полимерных частиц не сопровождается формированием собственной мицеллярной псевдофазы N,N-диметиламиноэтилметакрилата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kocak G., Tuncer C., Butun V. pH-Responsive polymers // The Royal Society of Chemistry: Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8. – P. 144-176.
2. Lu X.-Y., Wu D.-C., Li Z.-J., Chen G.-Q. Polymer Nanoparticles // Progress in Molecular Biology and Translational Science. – 2011. – V. 104. – P. 299-323.
3. Wang Z., Hong Q., Shi Y., Zhang J., Song Y., Wu S., Yang B. Formation of Porous and Hollow Polymer Particles by Urea Treatment // Polymer Science, Ser. B. – 2015. – V. 57(6). – P. 600-607.
4. Song J.-S., Winnik M.A. Cross-Linked, Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles by Two-Stage Dispersion Polymerization // Macromolecules. – 2005. – V. 38(20). – P. 8300-8307.
5. Jiang X., Lin S., Rempel G.L., Pan Q. Preparation of Monodisperse Hollow Core Polymer Microspheres via Two-step Dispersion Polymerization // Proceedings of the 2nd International Conference on Civil, Materials and Environmental Sciences: Conference Paper, Published by Atlantic Press. – 2015. – P. 657-661.
6. Okubo M., Konishi Y., Minami H. Production of Hollow Polymer Particles by Suspension Polymerizations for Ethylene Glycol Dimethacrylate/Toluene Droplets Dissolving Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – V. 86(5). – P. 1087-1091.

7. Okubo M., Minami H., Morikawa K. Influence of shell strength on shape transformation of micron-sized, monodisperse hollow polymer particles // *Colloid Polymer Science*. – 2003. – P. 281: 214-219.
8. Gong C.-B., Wei Y.-B., Liu L.-T., Zheng A.-X., Yang Y.-H., Chow C.-f., Tang Q. Photoresponsive hollow molecularly imprinted polymer for trace triamterene in biological samples // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – V. 76. – P. 568-578.
9. Zhang H., Tian W., Suo R., Yue Y., Fan X., Yang Z., Li H., Zhang W., Bai Y. Photo-controlled host-guest interaction as a new strategy to improve the preparation of “breathing” hollow polymer nanospheres for controlled drug delivery // *The Royal Society of Chemistry, Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – V. 43. – P. 8528-8536.
10. Jawahar N.J., Meyyanathan S.N. Polymeric nanoparticles for drug delivery and targeting: a comprehensive review // *International Journal of Health and Allied Sciences*. – 2012. – V. 1. - № 4. – P. 217-223.
11. Sur S., Rathore A., Dave V., Reddy K.R., Chouhan R.S., Sadhu V. Recent developments in functionalized polymer nanoparticles for efficient drug delivery system // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2019. – V. 20. – P. 1-21.
12. Beach M.A., Nayanathara U., Gao Y., Zhang C., Xiong Y., Wang Y., Such G.K. Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery // *Chemical Reviews*. – 2024. – V. 124. - № 9. – P. 5505-5616.
13. Rao J.P., Geckeler K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – V. 36. – № 7. – P. 887-913.
14. Nagavarma B.V.N., Yadav H.K., Ayaz A.V.L.S., Vasudha L.S., Shivakumar H.G. Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles - a review // *Asian J. Pharm. Clin. Res.* – 2012. – V. 5(3). – P. 16-23.
15. Sahoo S., Gopalan A., Ramesh S., Nirmala P., Ramkumar G., Shifani S.A., Subbiah R., Lalvani J.I.J. Preparation of Polymeric Nanomaterials Using Emulsion Polymerization // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2021. – V. 2021. – № 1. – P. 1-9.
16. Singh V., Khullar P., Dave P.N., Kaur N. Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypopylene (PPO)- polyoxyethylen (PEO)- polyoxypopylene (PPO) triblock polymers // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2013. – V. 4(12). – P. 1-18.
17. Sakai T., Kurosawa H., Okada T., Mishima S. Vesicle formation in mixture of a PEO-PPO-PEO block copolymer (Pluronic P123) and a nonionic surfactant (Span 65) in water // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – V. 389(1-3). – P. 82-89.
18. He Z., Alexandridis P. Micellization Thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) Amphiphilic Block Copolymer in Aqueous Ethylammonium Nitrate (EAN) Solution // *Polymers*. – 2017. – V. 10(1). – P. 1-18.
19. Zhao L.-Y., Zhang W.-M. Recent progress in drug delivery of pluronic P123: pharmaceutical perspectives // *Journal of Drug Targeting*. – 2017. – V. 25(6). – P. 471-484.
20. Peng L., Peng Y., Primo A., Garcia H. Poros Graphitic Carbons Containing Nitrogen by Structuration of Chitosan with Pluronic P123 // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13(11). – P. 13499-13507.
21. Ganguly R., Kumar S., Soumya M., Khare A., Bhainsa K.C., Aswal V.K., Kohlbrecher J. Structural and therapeutic properties of salicylic acid-solubilized Pluronic solutions and hydrogels // *Soft Matter*. – 2024. – V. 20(9). – P. 2075-2087.

*Воронежский государственный университет
Точилев Дмитрий Михайлович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии
E-mail: jeffray@mail.ru*

Слепцова Ольга Валентиновна, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии

*Voronezh State University
Tochilov Dmitriy M., postgraduate student, department of polymer science and colloid chemistry
E-mail: jeffray@mail.ru*

*Sleptsova Olga V., PhD., associate prof., department of polymer science and colloid chemistry
e-mail: slepts@gmail.com*

SYNTHESIS OF POLYMER NANOPARTICLES WITH THE "CORE-SHELL" MORPHOLOGY

D.M. Tochilov, O.V. Sleptsova

Voronezh State University

Abstract. Polymer nanostructures with different morphology (size, shape and spatial organization) are promising objects for creating materials with unique properties and functional features. Optimization of methods for synthesizing polymer systems with complex architecture is considered an urgent task and has significant practical importance.

Polyacrylate nanosphere objects with a core-shell morphology were obtained by emulsion polymerization (core material) and subsequent seed polymerization (shell material). The core polymer was polybutyl methacrylate or polybutyl acrylate, the shell polymer was cross-linked poly-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, and divinylbenzene served as a cross-linking agent. A special feature of this work was the use of the polymeric surfactant Pluronic P123.

The relationship between the rate of emulsion polymerization and conversion of acrylate monomers of the core and micellization of the emulsifier Pluronic P123 complicated by its polymeric nature, conformational and supramolecular effects was revealed. At low concentrations of the polymeric surfactant, the micellar structure is not formed, and only large unstable associates of surfactant molecules are formed in the solution. Under such conditions, polymerization either does not occur at all, or occurs with low conversion of monomers or the formation of a coagulate.

The monodisperse state of the "core-shell" particles in the synthesized dispersions, proven by the dynamic light scattering method, suggests that the polymerization process occurs in Pluronic P123 micelles. The established surface activity and adsorption capacity of the N,N-dimethylaminoethyl methacrylate shell monomer in the absence of micelle-forming capacity confirm the formation of core-shell particles during polymerization.

The nanosize, spherical shape and structure of polymer particles were confirmed by dynamic light scattering, transmission electron microscopy and penetrating electron microscopy.

Aqueous dispersions containing core-shell polyacrylate nanospheres are aggregation-stable due to the non-electrostatic structural-mechanical factor provided by the non-ionic polymer surfactant Pluronic P123, the molecules of which are adsorbed on the surface of latex particles.

The results of the study can be used to synthesize spherical polymer nanoobjects with a core-shell morphology and their further modification in order to obtain nanocomposite materials with the required properties.

Keywords: nanospheres, core-shell, emulsion polymerization, butyl acrylate, butyl methacrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, Pluronic P123, micellization, dynamic light scattering.