

Состав, объем... главное – поверхность!

Материалы, состоящие из коллоидных наночастиц металлов, окруженных оболочкой синтетического гидрогеля, привлекают в последнее время большое внимание благодаря возможности их применения во множестве областей, таких как катализ, электроника, оптика, медицина и диагностика. Наиболее необычными и интересными являются материалы, способные изменять свои свойства при изменении внешних условий.

Примером такого материала могут служить наночастицы, состоящие из металлического золотого ядра, окруженного оболочкой сшитого полистирола, которая в свою очередь покрыта слоем сшитого поли-N-изопропилакриламида. Наночастицы золота можно получить восстановлением HAuCl_4 аскорбиновой кислотой в присутствии 0.015М СТАВ (цетилтриметиламмоний бромид) и зародышей золота размером 15 нм (предварительно полученных восстановлением цитратом). Полученные частицы золота имели средний диаметр 67 нм.

Для покрытия частиц слоем полистирола 150 мл взвеси наночастиц центрифугировали и полученный осадок редиспергировали в 150 мл воды. К суспензии, нагретой до 30 °С, при перемешивании добавили 10 мкл стирола и 5 мкл дивинилбензола. Затем температуру повысили до 70 °С и инициировали полимеризацию добавлением водного раствора дигидрохлорида 2,2'-азобис(2-метилпропионамина). Полимеризацию продолжали в течение 2 ч. Полученный бесцветный продукт очистили центрифугированием и диспергировали в 15 мл воды.

С какой целью в реакционную смесь был введен бромид цетилтриметиламмония (2 балла)?

Почему при полимеризации стирола не мог быть использован обычный инициатор 2,2'-азобисизобутиронитрил? (1 балл)

Образованием трехмерной сетки полимера считается момент, когда появляется первая макромолекула, проходящая без разрывов основной цепи через весь образец. Как изменяется критическая конверсия мономера (конверсия, при которой образуется сшитый полимер) при увеличении эффективности инициирования полимеризации. Ответ аргументируйте. (3 балла)

Оцените верхний и нижний предел размеров полученных наночастиц сшитого полистирола. (1 балл)

Суспензию наночастиц, покрытых полистиролом, вакуумировали в течение 2 минут, после чего добавили 0.1698 г N-изопропилакриламида и 0.0234 г N,N'-метиленабисакриламида. Полимеризацию инициировали добавлением водного раствора хлорида 2,2'-азобис(2-метилпропионаммония). Реакцию продолжали в течение 3 часов при температуре 70 °С. Полученные частицы отделяли и очищали центрифугированием.

Зная, что поли-N-изопропилакриламид обладает нижней критической температурой растворения ($\Theta=34^\circ\text{C}$), опишите визуальные изменения в системе, происходящие при его полимеризации в данных условиях (2 балла). Какие свойства приобретают композитные наночастицы благодаря слою поли-N-изопропилакриламида? (2 балла)

Почему важно дегазировать смесь перед началом полимеризации? Запишите примеры побочных реакций, происходящих в системе в присутствии кислорода? (2 балла)

Кратко обоснуйте, почему при полимеризации N-изопропилакриламида сохраняются отдельные наночастицы, а не образуется монолитный образец геля с включенными наночастицами золота, покрытыми полистиролом (1 балл). Как необходимо изменить условия синтеза, чтобы получить такой монолитный образец? (1 балл)

Считая, что конверсия всех мономеров за указанное в условии время близка к 100%, рассчитайте среднюю длину цепей поли-N-изопропилакриламида между двумя точками ветвления. (1 балл)

Добавив к взвеси полученных наногелей водный раствор СТАВ (0.15 М), HAuCl_4 (0.125 мМ) и 0.25 мМ аскорбиновой кислоты, добились увеличения размеров наночастиц золота до диаметра 90 нм.

Запишите уравнения реакций, протекающих при образовании золотых наночастиц под действием аскорбиновой кислоты. **(2 балла)**