

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 1, серия Б, 2021

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Синтез узкодисперсного блок-сополимера бутилакрилата с акриловой кислотой в растворе, приобретающем коллоидные свойства при охлаждении

*Н. Ю. Шушунова, Б. Б. Троицкий, С. А. Чесноков,
Т. А. Ковылина, А. Н. Конев*

3

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Сополиариленфталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением фталидных и дифталидных групп

*Т. А. Янгиров, Б. М. Абдуллин, А. А. Фатыхов,
Е. М. Захарова, С. Н. Салазкин, В. А. Крайкин*

16

СИНТЕЗ

Островковый рост поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий

*А. С. Медведева, Д. Р. Стрельцов, П. В. Дмитрияков,
А. А. Несмелов, А. И. Бузин, С. Н. Чвалун*

25

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Ковалентная модификация эпоксиаминных систем гуанидинсодержащим олигомером для повышения их стойкости к действию патогенных микроорганизмов

*Е. С. Жаворонок, И. П. Седишев, М. С. Меркулова,
О. Я. Урюпина, И. Н. Сенчихин*

34

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Сополимеры метилакрилата с винилазолами: синтез, термолабильные свойства, прививка полиаминных цепей

М. С. Стрелова, Е. Н. Даниловцева, В. В. Анненков

44

Синтез звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов нового типа на основе сульфохлорированного каликс[8]арена

А. Н. Блохин, А. Б. Разина, А. Э. Бурсиан, А. В. Теньковцев

55

Сверхразветвленные олигоглицерины и фотохромные композиции на их основе

*С. С. Голубков, О. В. Баранов, Т. М. Валова,
В. А. Барачевский, А. Ю. Гервальд*

66

Аддитивный полимер на основе 5-(метоксиметил)норборнена: синтез и газотранспортные свойства

*Д. А. Алентьев, Д. П. Зарезин, М. А. Рудакова,
Р. Ю. Никифоров, Н. А. Белов, М. В. Бермешев*

71

УДК 541.64:547.39:532.77

СИНТЕЗ УЗКОДИСПЕРСНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА БУТИЛАКРИЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ, ПРИОБРЕТАЮЩЕМ КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

© 2021 г. Н. Ю. Шушунова^{а,*}, Б. Б. Троицкий^а,
С. А. Чесноков^а, Т. А. Ковылина^а, А. Н. Конев^а

^а Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, Россия

*e-mail: shushunova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 08.09.2020 г.

Проведена гомофазная полимеризация акриловой кислоты в растворе поли(бутилакрилат)третиокарбоната в смешанном растворителе 2-пропанол–вода. Получена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы поли(бутилакрилат)третиокарбонат–2-пропанол–вода при 22°C. Определена гомофазная область составов полуразбавленных растворов. Гомофазной полимеризацией АК в трехкомпонентной системе при 70°C, в которой смешанный растворитель по отношению к поли(бутилакрилат)третиокарбонату по термодинамическому качеству при 22°C близок θ -растворителю, получены растворы узкодисперсного блок-сополимера бутилакрилат–акриловая кислота. Содержание блок-сополимера в растворах составляет 15–23%, ММ сополимера $(10–20) \times 10^3$, коэффициент полидисперсности 1.12–1.16. Методом динамического светорассеяния установлено, что в растворах при нормальных условиях содержатся наночастицы диаметром до 50 нм с узким распределением по размеру.

DOI: 10.31857/S2308113921010058

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические амфифильные блок-сополимеры, обладающие поверхностной активностью, широко используют в качестве компонентов самых разных химических продуктов от моторных масел и буровых растворов при добыче нефти до бытовых чистящих средств и косметики [1]. Большой практический интерес представляют ассоциаты амфифильных блок-сополимеров, которые благодаря своей чувствительности к изменениям температуры и pH раствора находят применение в различных областях медицины и биотехнологии как наноносители биологически активных веществ и лекарственных средств при доставке последних в организм человека [2]. Известно также использование подобных полимерных наночастиц в качестве шаблонов для получения полых частиц из диоксида кремния при создании просветляющих покрытий на силикатном стекле [3]. В этом случае повышенное требование предъявляется к размеру наночастиц (не более 100 нм) и их однородности по размеру. Образование таких частиц наблюдается в коллоидном растворе амфифильных макромолекул узкодисперсных блок-сополимеров в селективном растворителе, избирательно растворяющем один из блоков.

В настоящее время одним из простых и доступных способов получения подобного коллоидного раствора является гетерофазная контролируемая полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ), позволяющая одновременно контролировать молекулярные характеристики синтезируемого блок-сополимера и регулировать размер и морфологию образующихся мицелл в нанодиапазоне.

Однако указанный гетерофазный метод имеет ограничение в тех случаях, когда невозможно реализовать условия его проведения для конкретных мономеров в заданной среде. В частности, в дисперсионной ОПЦ-полимеризации часто трудно подобрать селективный растворитель, в котором хорошо растворимы все реагенты, но который избирателен по отношению к блокам синтезируемого блок-сополимера. Подобные требования ограничивают выбор среды. Например, методом водной дисперсионной ОПЦ-полимеризации удается получить коллоидный раствор только для небольшого числа растворимых в воде мономеров, образующих при полимеризации нерастворимый полимер [4]. Невозможно провести дисперсионную

ОПЦ-полимеризацию различных стиролов в спиртах [5]. Несмотря на то, что вода и спирты — наиболее востребованная среда для проведения гетерофазного ОПЦ-процесса, в последнее время было предпринято много попыток для поиска новых растворителей. Это — *n*-алканы с длинной цепью [6, 7], минеральное масло [8], ионные жидкости [9], полиэтиленгликоль [10]. Однако либо использование данных растворителей не экономично, либо они не в полной мере соответствуют требованиям полимеризационного получения коллоидного раствора. Следует отметить, что ограничения касаются и выбора полимерного ОПЦ-агента, за которым жестко закреплена роль стабилизатора коллоидных наночастиц.

Проблема может быть решена при получении коллоидного раствора блок-сополимера в среде, в которой при повышенных температурах полимеризации образуется гомофазный раствор. При охлаждении такого раствора растворитель становится селективным по отношению к блокам сополимера, индуцируя самоорганизацию его макромолекул в нанобъекты. Как известно [11], совместимость полимеров в растворе ухудшается, если растворитель оказывается плохим для одного из полимеров. Это приводит к понижению предела расслаивания данной смеси полимеров, т.е. к уменьшению концентрационной области существования однофазных смесей полимеров в растворе при переходе к плохому растворителю для одного из них.

Подобные закономерности характерны и для растворов блок-сополимеров с той разницей, что при фазовом расслоении в таких системах из-за наличия ковалентных связей между блоками может происходить самопроизвольная агрегация макромолекул с образованием микро- и наночастиц по типу ядро-оболочка: из лиофобных блоков блок-сополимера формируется ядро частиц, а из лиофильных — стабилизирующая оболочка. В результате фазового расслаивания гомофазный раствор блок-сополимера становится коллоидным раствором.

Ранее [12] нами было предположено, что получение коллоидного раствора амфифильного блок-сополимера можно осуществить, используя высокотемпературный синтез лиофильного полимера в гомофазном растворе полимерного ОПЦ-агента, концентрация которого близка к критической при нормальных условиях. Данный подход был апробирован при получении коллоидного раствора сополимера бутилакрилата (БА) с акриловой кислотой (АК) в смешанном растворителе 2-пропанол (ИПС)—вода в присутствии поли(бутилакрилат)третиокарбоната (ПБАТК). В результате были получены коллоидные растворы узкодисперсных сополимеров БА—АК с дисперсностью $D = 1.1–1.6$.

Однако механизм реакции остался не выясненным. Настоящая работа направлена на изучение механизма процесса и выявление условий (в том числе параметров среды), необходимых для синтеза коллоидного раствора амфифильного блок-сополимера БА—АК с заданным размером частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры *n*-бутилакрилат (“НеваРеактив”) и акриловая кислота (“ACROSORGANICS”) очищали перегонкой в вакууме. В качестве растворителей использовали 2-пропанол квалификации “ос. ч.” (“Экос”) и воду (бидистиллят). Инициаторы полимеризации — ДАК (“Реакхим”) (очищали двойной перекристаллизацией из метанола) и персульфат аммония (ПСА) квалификации “х. ч.” (“Реакхим”) (использовали без дополнительной очистки).

Дибензилтретиокарбонат (ДБТК) синтезировали по модифицированной методике [13].

Синтез диблок-сополимеров БА—АК осуществляли двустадийным методом ОПЦ-полимеризации. На первой стадии синтезировали узкодисперсный полибутилакрилат в присутствии ДАК и ОПЦ-агента ДБТК при 60°C. Выход полимера 95–98%. На второй стадии полученный полибутилакрилат (ПБА), содержащий третиокарбонильные группы, участвовал как полимерный ОПЦ-агент в полимеризации АК, которую проводили в среде ИПС—вода при 70°C. Инициатором служил ПСА в количестве 0.004–0.016 моль/л. Концентрация АК составляла 0.38–3.40 моль/л. Концентрацию ПБАТК варьировали от 0.003 до 0.008 моль/л в зависимости от молекулярной массы полимера. Выход сополимера 85–95%.

Конверсию АК определяли весовым методом. Смесь мономера АК, ПБАТК, ИПС, воды и ПСА известного состава помещали в несколько ампул, дегазировали в вакууме путем трехкратного повторения циклов замораживание—размораживание. Ампулы отпаивали и помещали в термостат при 70°C. Через заданные промежутки времени ампулы извлекали, охлаждали жидким азотом и высушивали в вакууме до постоянной массы для удаления остаточного мономера.

Для получения механической смеси в модельном эксперименте синтезировали гомополимеры ПАК и ПБА. Синтез ПАК проводили в среде ИПС (75 об. %) с добавлением 0.016 моль/л ДБТК, 0.0057 моль/л ДАК при 60°C. Полимеризацию ПБА осуществляли в массе в присутствии 0.029 моль/л ДБТК и 0.0029 моль/л ДАК при 60°C.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров выполняли методом ГПХ с использованием хроматографа “Knauer

Smartline” с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300×7.8 mm) средний диаметр пор $10^4, 10^5$ Å, детектор – рефрактометр. Подвижной фазой служил ТГФ, скорость потока 2 мл/мин, $T = 40^\circ\text{C}$. Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов со значением ММ в диапазоне от 2.7×10^3 до 2.57×10^6 . Перед измерением образцы сополимеров БА–АК метилировали диазометаном по методике [14].

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц “Brookhaven NanoBrook Omni”. Для улучшения точности измерений подбирали оптимальную концентрацию водно-спиртовых растворов полимера так, чтобы среднее значение интенсивности света лежало в пределах 100–400 кcps. Водно-спиртовые растворы перед заливкой в кюветы фильтровали шприцевыми фильтрами Chromafil Xtra SA-20/25, Pore size: 0.2 μm . Кювету с 3 мл раствора помещали в термостатированную до 25°C ячейку; проводили пять измерений каждого образца (время одного измерения 300 с). Усредняли по моде.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелодде при 22 и 30°C по методике [15].

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при температуре 22°C получали методом точек помутнения [16].

Растворы ДБТК и ДАК в ИПС и бензоле анализировали методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе “Кнауер” (“Кнауер”, Германия), детектор УФ-спектрофотометр ($\lambda = 254$ нм) при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$. Разделение реакционных смесей осуществляли на колонке из нержавеющей стали (120×4 мм), заполненной сорбентом Eurospher-100 C18 (“Кнауер”, Германия) с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза ацетонитрил–вода в соотношении 8:2, объемная скорость элюента 1.5 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл. Ацетонитрил “ос. ч.” (“Криохром”, Санкт-Петербург), вода бидистиллированная, элюент перед началом работы дегазировали в вакууме. Хроматограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения МультиХром v.1.52i.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, для растворов блок-сополимеров характерно ухудшение совместимости блоков, если растворитель является плохим для одного из них [11]. При этом предел расслаивания раствора блок-сополимера (критическая концентрация мицеллообразования) оказывается ниже предела расслаивания раствора образующего блок полимера с плохой растворимостью. Используя данный эффект, мы попытались создать критические условия расслаивания раствора

блок-сополимера БА–АК при комнатной температуре таким образом, чтобы раствор, полученный при 70°C в гомофазных условиях, после его синтеза и охлаждения до комнатной температуры оказался гетерофазным. Ранее было установлено [12], что при полимеризации АК в присутствии ПБАТК образуется коллоидный раствор амфифильного блок-сополимера БА–АК в смешанном растворителе ИПС– H_2O при 22°C . Смешанный растворитель ИПС– H_2O неограниченно растворяет ПАК. В то же время относительно ПБАТК он представляет собой смесь осадителя (воды) и растворителя (ИПС), от состава которой зависит растворимость ПБАТК. Поскольку полимеризация АК протекает в среде трехкомпонентной системы ПБАТК–ИПС– H_2O , для определения гомофазной области соотношений компонентов была получена фазовая диаграмма данной трехкомпонентной системы при 22°C (рис. 1).

На диаграмме каждая модельная смесь, отличающаяся молекулярной массой ПБАТК, составляет только часть пограничной кривой, так как в его концентрированных растворах из-за высокой вязкости точку помутнения сложно определить. Видно, что во всем исследованном диапазоне молекулярных масс полимера от 13.3×10^3 до 119×10^3 все составы образуют одну пограничную кривую, слева от которой находится гомофазная область. Из характера пограничной кривой следует, что состав смешанного растворителя ИПС–вода мало изменяется с увеличением концентрации ПБАТК.

Для определения составов с плохой растворимостью ПБАТК в области полуразбавленных растворов (в зависимости от молекулярной массы его содержание в трехкомпонентной системе составляло от 5 до 20%) мы пользовались данными, полученными в области разбавленных растворов. Примерную оценку термодинамического качества смешанного растворителя относительно ПБАТК проводили в разбавленном растворе с содержанием воды 14.8%, на ~3% меньшим критического.

На рис. 2 показана зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера в координатах уравнения Штокмайера–Фиксмана [17], полученная в смешанном растворителе ИПС– H_2O при температуре 22°C (прямая 1). Рассчитанный по уравнению Штокмайера–Фиксмана параметр Хаггинса смешанного растворителя $\chi = 0.494$. Как видно, по термодинамическому качеству смешанный растворитель данного состава приближается к θ -растворителю. Это означает, что в растворителе с содержанием воды (осадителя) меньше на 2–4% критического, растворимость ПБАТК плохая и хуже, чем ПАК.

Исходно гетерофазные пограничные смеси с ростом температуры от 22 до 28.5°C становятся

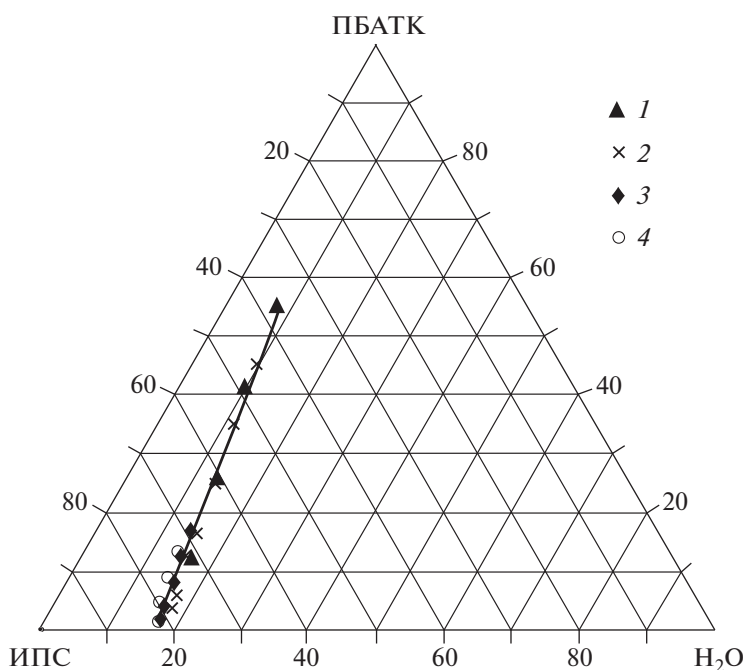


Рис. 1. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы ИПС–Н₂О–ПБАТК. Молекулярная масса ПБАТК. $M_n \times 10^{-3} = 13.3$ (1), 30 (2), 54.4 (3) и 119 (4). $T = 22^\circ\text{C}$.

прозрачными (табл. 1). Из данных рис. 2 (прямая 2) следует, что смесь ИПС–Н₂О, которая является осадителем для ПБАТК в пограничном составе при 22°C, становится растворителем при 30°C. Рассчитанный параметр Хаггинса также равен 0.494. Добавление к раствору даже небольших количеств АК (1 мас. %) улучшает растворяющую способность смеси ИПС–Н₂О. Параметр Хаггинса χ , рассчитанный по данным рис. 2 (прямая 3) равен 0.49. Из этого следует, что система ПБАТК–ИПС–Н₂О имеет ВКТР. При высоких температурах процесс полимеризации АК в среде ИПС–Н₂О–ПБАТК должен протекать в гомофазных условиях.

Используя полученные результаты для разбавленных растворов, состав среды для проведения полимеризации акриловой кислоты в области полуразбавленных растворов (содержание ПБАТК от 5 до 20 мас. %) выбирали так, чтобы в них концентрация воды была на 2–4% ниже, чем в соот-

ветствующих пограничных составах с той же молекулярной массой и концентрацией ПБАТК.

Кинетические кривые полимеризации АК в среде ПБАТК–ИПС–Н₂О представлены на рис. 3. Из них следует, что полимеризация АК протекает до глубоких конверсий (кривые 1 и 2). На рис. 4 приведены кривые ГПХ продуктов полимеризации при разной конверсии АК; кривая 1 отвечает исходному ПБАТК. Полимеризация АК приводит к появлению нового узкодисперсного полимера, которому соответствует основная мода на кривых ГПХ 2–7. Данная мода имеет высокомолекулярное плечо исходного ПБАТК, которое уменьшается с конверсией АК и исчезает при 100%-ном превращении (кривая 7). Следует отметить, что при степени превращения АК выше 60%, кроме основной, появляется мода низкомолекулярного полимера, относительное содержание которого на последних стадиях полимеризации АК не превышает 2.6%.

Таблица 1. Температурная зависимость фазового состояния системы ПБАТК–ИПС–Н₂О

Пограничный состав трехкомпонентной системы ПБАТК–ИПС–Н ₂ О, мас. %	Молекулярная масса ПБАТК $M_n \times 10^{-3}$	Характер раствора при разной температуре		
		22°C	28.5°C	30°C
4.1 : 78.1 : 17.8	30	Мутный	Прозрачный	Прозрачный
2.0 : 80.3 : 17.7	119	Мутный	Прозрачный	–

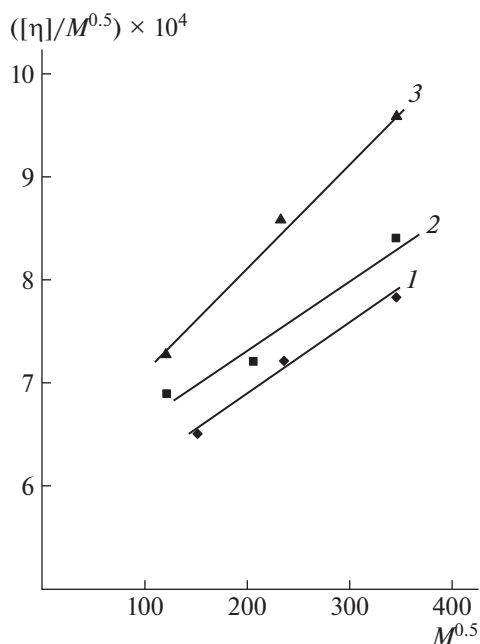


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости растворов ПБАТК в смешанном растворителе ИПС–Н₂О от молекулярной массы ПБАТК в координатах уравнения Штокмайера–Фиксмана при содержании воды 14.8 (1) и 17.8 мас. % (2, 3) (3 – с добавлением 1 мас. % АК). *T* = 22 (1) и 30°С (2, 3).

Наблюдаемый расход ПБАТК при полимеризации АК позволяет отнести основную моду к продукту сополимеризации. Однако необходимо рассмотреть и тот вариант, что основной моде может отвечать образующаяся ПАК. В этом случае на рис. 4 имеет место суперпозиция мод, соответствующих компонентам смеси ПАК и ПБА при различной конверсии АК. Тогда на завершающих стадиях полимеризации основная мода ПАК увеличивается настолько, что на ее фоне мода, относящаяся к ПБА, становится незаметной (несмотря на то, что массовое соотношение ПАК : ПБАТК при конверсии АК 100% должно быть равно 1 : 4).

Для проверки этого предположения были синтезированы ПАК с молекулярной массой $M_n = 12.7 \times 10^3$ ($\mathcal{D} = 1.45$) и ПБАТК с молекулярной массой $M_n = 31 \times 10^3$ ($\mathcal{D} = 1.1$). На рис. 5 приведены кривые ГПХ гомополимеров ПБАТК, ПАК и их механической смеси при массовом соотношении 1:4 (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Молекулярная масса ПАК и ПБАТК и их массовое соотношение в смеси моделируют продукт полимеризации АК с ПБАТК при конверсии АК 100%. (Смесь была прометирирована перед исследованием, см. Экспериментальную часть). Сравнение кривой 7 на рис. 4 и кривой 3 на рис. 5 показывает, что характер этих кривых различен. Кривая ГПХ механической смеси (рис. 5, кривая 3) имеет

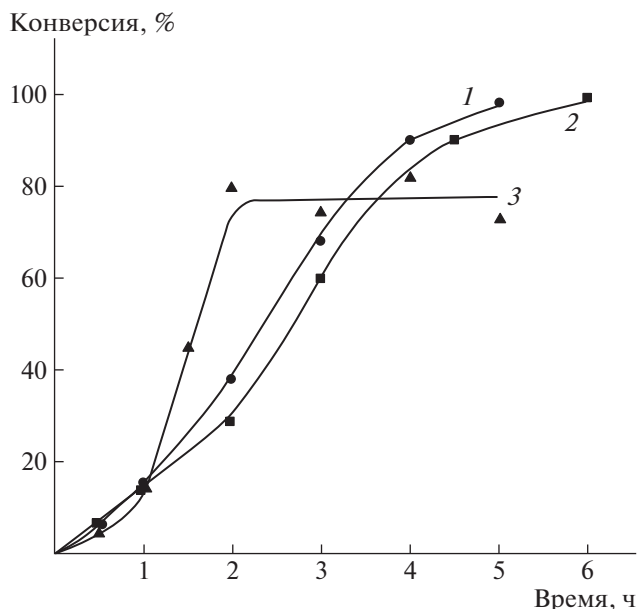


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АК при 70°С в присутствии ПБАТК (1, 2) и ПБА (3). Концентрация компонентов, моль/л: 1 – [АК] = 0.54, [ПБАТК] = 0.0042 ($M_n = 42.8 \times 10^3$), [Н₂О] = 6.84, [ИПС] = 11, [ПСА] = 0.0044; 2 – [АК] = 0.36, [ПБАТК] = 0.0036 ($M_n = 30.3 \times 10^3$, $M_w = 35.7 \times 10^3$), [Н₂О] = 7.26, [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024; 3 – [ПБА] = 11.9 мас. % ($M_n = 10.5 \times 10^3$, $M_w = 37.8 \times 10^3$), [АК] = 0.36, [Н₂О] = 7.26, [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024.

бимодальное ММР (низкомолекулярная мода соответствует ПАК, высокомолекулярная ПБАТК), а кривая ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК – унимодальное.

Представленные данные свидетельствуют о том, что основной пик кривой 7 на рис. 4 относится к индивидуальному полимеру, которым, по-видимому, является сополимер БА–АК.

Для определения микроструктуры полученного полимерного продукта был использован подход, предложенный в работе [18]. Как известно, в результате ОПЦ-полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов, к которым относится ПБАТК, основным продуктом реакции является полимер, содержащий у тритиокарбонатной группы или один, или два полимерных заместителя. Чтобы определить количество заместителей, полимер без мономера прогревают в бензоле в присутствии 100-кратного избытка ДАК при 80°С в течение 2.0–2.5 ч. В этих условиях полимерный радикал, высвобождающийся при отрыве от тритиокарбонатной группы, вступает в реакцию обрыва с циан-изопропильным радикалом. Если при синтезе образуется полимер, содержащий один полимерный заместитель,

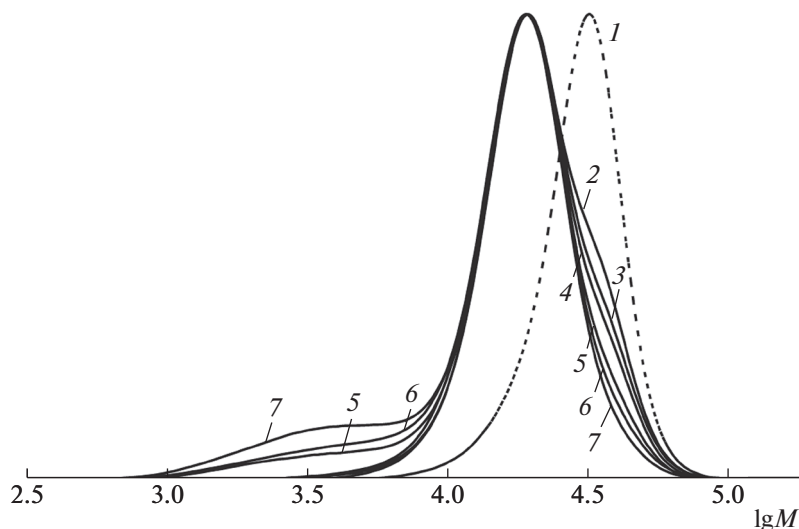


Рис. 4. Кривые ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК, полученного при конверсии АК 0 (1), 6.9 (2), 14.2 (3), 26.5 (4), 60 (5), 92 (6) и 100 мас. % (7). Начальная концентрация компонентов, моль/л: [АК] = 0.36, [ПБАТК] = 0.0036, [H₂O] = 7.26, [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024. $T = 70^{\circ}\text{C}$.

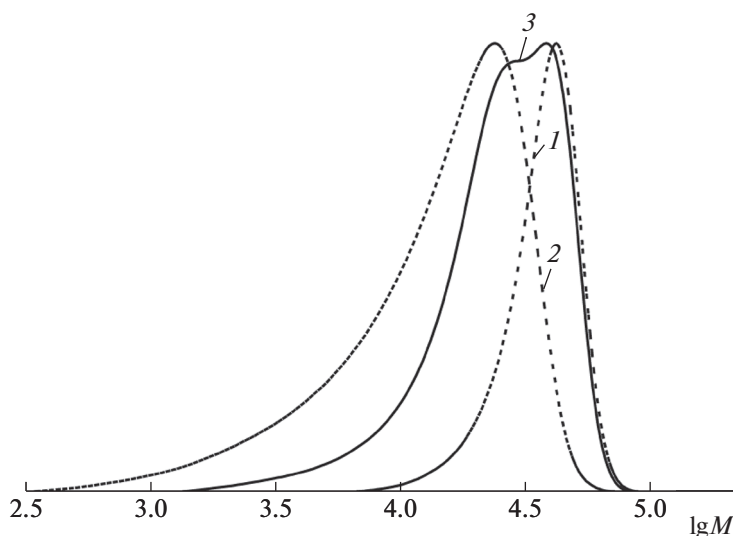


Рис. 5. Кривые ГПХ гомополимеров ПБАТК (1), ПАК (2) и их механическая смесь в массовом соотношении ПАК : ПБАТК = 1 : 4 (3).

то после прогрева его молекулярная масса практически не изменяется. Если образуется полимер, содержащий два полимерных заместителя, его молекулярная масса уменьшается в два раза.

На рис. 6а приведены хроматограммы исходного ПБАТК до (кривая 1) и после (кривая 2) прогрева в бензоле в указанных выше условиях. Видно, что до прогрева полимер имеет уни-модальное распределение. После прогрева образуются продукты с бимодальным ММР. Молекулярная масса низкомолекулярной фракции примерно в два раза меньше молекулярной массы

основного пика, отвечающего исходному полимеру до прогрева. Это свидетельствует о том, что в молекуле ПБАТК имеются два близких по молекулярной массе полимерных заместителя у триокарбонатной группы. Как показано в работе [18], возникающие при прогревании в результате отрыва от тиокарбонатной группы полимерные радикалы вступают также в реакцию перекрестного обрыва с интермедиатом, что обуславливает появление высокомолекулярной моды с большей молекулярной массой, чем у исходного ПБАТК.

Хроматограммы продукта полимеризации АК в присутствии охарактеризованного выше ПБАТК до и после прогрева показаны на рис. 6б. Молекулярная масса основного пика не изменилась, что, как было отмечено выше, типично для полимера, содержащего один полимерный заместитель у тио-группы. Наблюдается бимодальное ММР, основная мода которого принадлежит исходному полимеру, а высокомолекулярное плечо относится к продуктам реакции перекрестного обрыва макрорадикалов и интермедиатов [18]. Основной пик нельзя отнести ни к ПБАТК, ни к механической смеси гомополимеров БА и АК. Если предположить, что в результате полимеризации АК в присутствии ПБАТК происходит образование сополимера ПБА-АК с тио-группой в середине цепи, то после прогрева сополимера обнаружилось бы уменьшение его молекулярной массы в 2 раза, поскольку блок ПАК встроился бы в середину цепи. Наблюдаемый эффект возможен только в том случае, если полученный сополимер не содержит тио-группу в своем составе.

Полученные данные противоречивы. С одной стороны, отсутствует главный признак контролируемой полимеризации, а именно, рост молекулярной массы образующегося полимера с конверсией. С другой стороны, полимерный продукт с дисперсностью D , близкой к единице, может быть получен только в условиях контролируемого синтеза, что предполагает участие ПБАТК в полимеризации АК в качестве ОПЦ-агента. Но это исключено из-за отсутствия тио-группы в составе полученного полимера.

Полимеризация АК при добавлении ПБАТК протекает с автоускорением, которое происходит на глубоких конверсиях и вызвано диффузионным контролем полимеризации благодаря высокой вязкости реакционной среды. На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации АК с добавлением ПБАТК (кривая 2) и ПБА, полученного неконтролируемой радикальной полимеризацией (кривая 3) с близкой M_w (35.7×10^3 и 37.8×10^3 соответственно). Видно, что в присутствии ПБА также наблюдается гель-эффект. Однако интенсивность автоускорения существенно больше, а степень завершенности полимеризации АК значительно ниже (75–80%) по сравнению с полимеризацией АК в присутствии ПБАТК. Известно [19], что при неконтролируемой полимеризации АК в водных и спиртовых растворах при низких начальных концентрациях мономера имеет место внутримолекулярный перенос цепи на полимер за счет участия активного вторичного радикала концевой звена ПАК в реакции отрыва атома водорода основной цепи. Это приводит к разветвлению и сшиванию цепей и, как следствие, к низкой предельной конверсии [19, 20]. В присутствии ПБАТК, по-видимому,

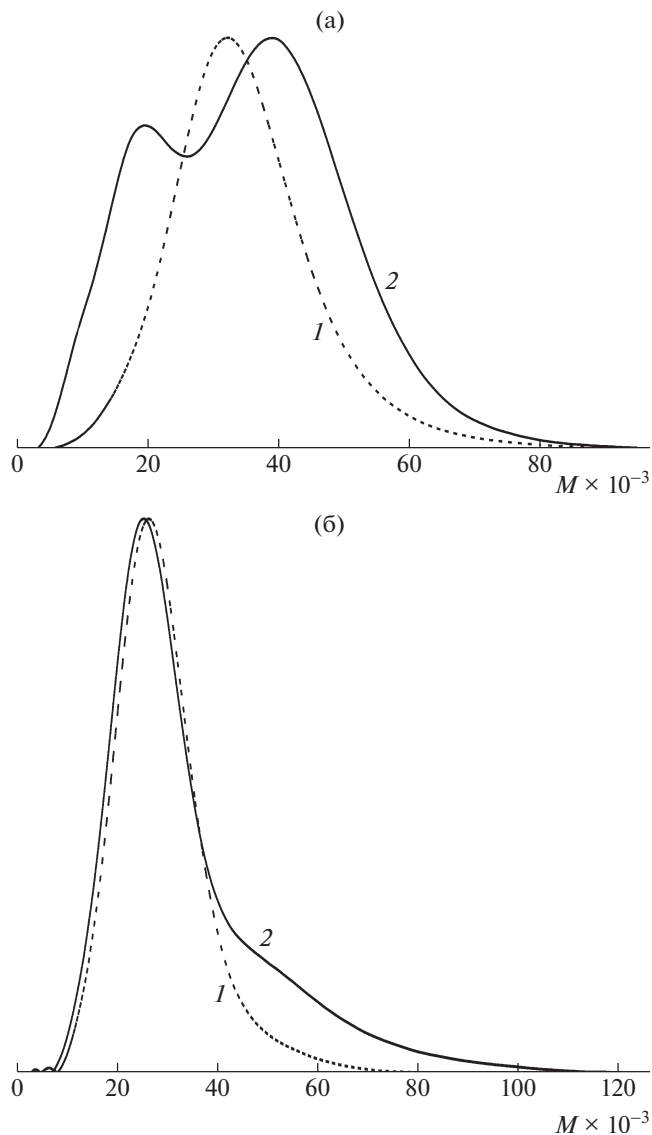


Рис. 6. ГПХ-кривые ПБАТК (а) и продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК (б), полученные до (1) и после (2) прогрева в бензоле в течение 2.5 ч в присутствии 0.1 моль/л ДАК. а: [ПБАТК] = 1×10^{-3} моль/л, б: [сополимер] = 1×10^{-3} основ. моль/л. $T = 80^\circ\text{C}$.

данный процесс не происходит, о чем свидетельствует высокий выход полимера (98%).

На рис. 7 приведены кривые ГПХ полибутилакрилата, полученного неконтролируемой радикальной полимеризацией, и продуктов полимеризации АК в его присутствии через 2 и 3 ч от начала процесса, кинетическая кривая которого представлена на рис. 4 (кривая 3). Кривая 1 на рис. 7 соответствует исходному ПБА; после полимеризации АК у основной моды ПБА появляется низкомолекулярное плечо с молекулярной мас-

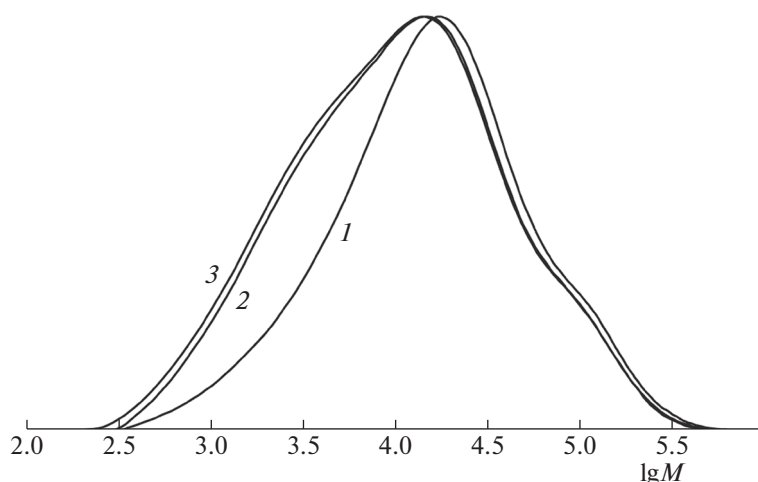


Рис. 7. Кривые ГПХ гомополимера ПБА ($M_n = 10.5 \times 10^3$, $M_w = 37.8 \times 10^3$) (1) и продукта полимеризации АК, полученного в его присутствии через 2 (2) и 3 ч (3) от начала полимеризации, кинетическая кривая которой представлена на рис. 4 (кривая 3). 1 – Начальная концентрация компонентов при полимеризации БА, моль/л: [БА] = 2.35, [ИПС] = 8.73, [ДАК] = 0.051, $T = 70^\circ\text{C}$; 2, 3 – начальная концентрация компонентов при полимеризации АК в присутствии ПБА, моль/л: [АК] = 0.36, $[\text{H}_2\text{O}] = 7.26$, [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024, 11,8 мас. % ПБА, $T = 70^\circ\text{C}$.

сой $\sim 10^3$ (кривые 2 и 3), однозначно относящиеся к ПАК.

Молекулярная масса полученной ПАК в 3–4 раза ниже ММ продукта сополимеризации АК с ПБАТК, на что указывают данные рис. 4 и табл. 2. Это позволяет сделать вывод о том, что при полимеризации АК в присутствии ПБАТК образуется не ПАК, а сополимер БА–АК. Поскольку возникающий при фрагментации интермедиата ПБАТК радикал ПБА может войти в состав сополимера только готовым одинаковым блоком (рис. 6), сополимер БА–АК должен быть блок-сополимером.

Как известно [18], ОПЦ-полимеризация мономеров в присутствии симметричных полимерных ОПЦ-агентов, каким является ПБАТК, приводит к образованию триблок-сополимеров, на-

пример, П(БА–АК)–S–C(=S)S–П(АК–БА). В этом случае молекулярная масса сополимера должна быть больше исходного полимерного ОПЦ-агента. Однако из табл. 2 следует, что образующийся при полимеризации АК в присутствии ПБАТК блок-сополимер по молекулярной массе ниже исходного ОПЦ-агента. Аналогичный эффект наблюдался ранее [12] при исследовании полученных тем же способом одиннадцати сополимеров АК с ПБАТК различной молекулярной массы. Данные показывают, что обнаруженная закономерность носит общий характер. Единственной возможной структурой с молекулярной массой ниже исходного ПБАТК может быть только асимметричный диблок-сополимер БА–АК, содержащий короткий, олигомерный блок ПАК.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и доля основной и низкомолекулярной мод кривых ГПХ в зависимости от конверсии P для продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК ($M_n = 30.4 \times 10^3$, $M_w = 35.7 \times 10^3$, $\bar{D} = 1.18$)

$P, \%$	Основная мода				Блок ПАК	Низкомолекулярная мода				
	$M_w \times 10^{-2}$	$M_n \times 10^{-2}$	\bar{D}	$S, \%$		$M_n \times 10^{-2}$	$M_w \times 10^{-2}$	$M_n \times 10^{-2}$	\bar{D}	$S, \%$
6.9	233.0	192.2	1.20	100	40.7	–	–	–	–	
14.2	228.6	191.3	1.20	100	39.8	–	–	–	–	
26.5	234.9	191.2	1.23	100	39.7	–	–	–	–	
60.0	220.4	190.0	1.16	99.5	38.5	27.0	24.7	1.10	0.5	
92.0	212.7	183.5	1.16	99.7	32.0	24.5	20.3	1.20	0.25	
98.0	210.7	187.5	1.12	97.4	36.0	30.7	25.1	1.22	2.6	

Примечание. S – доля моды, определяемая по площади пиков.

Исходя из сказанного выше, для полимеров, кривые ГПХ которых представлены на рис. 4, была рассчитана примерная молекулярная масса блока ПАК. Результаты приведены в табл. 2. Полимерный ОПЦ-агент ПБАТК имеет дисперсность \bar{D} не более 1.16, что предполагает близкие по молекулярной массе блоки данного полимера, содержащего в середине цепи тио-группу. Дополнительным подтверждением допущения являются результаты модельного эксперимента, представленные выше (рис. 6). Это позволяет считать молекулярную массу блока ПБА, входящего в состав сополимера БА–АК, как половину молекулярной массы ПБАТК. Так, по данным табл. 2 при сополимеризации ПБАТК с $M_n = 30.4 \times 10^3$ и АК при конверсии 6.9% образуется полимер с $M_n = 19.2 \times 10^3$. Соответственно для блока ПБА $M_n = 15.2 \times 10^3$, а для блока ПАК $M_n = 4 \times 10^3$. Полученные таким образом расчетные значения молекулярной массы блоков представлены в табл. 2. Видно, что блок ПАК имеет низкую молекулярную массу, характерную для олигомера (3.9×10^3), которая в 2–4 раза ниже молекулярной массы соответствующих блоков ПБА.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об образовании при полимеризации АК в присутствии ПБАТК асимметричного диблок-сополимера БА–АК. Малая длина блока ПАК не приводит к заметному уширению ММР сополимера, которое определяется более высокомолекулярным узкодисперсным блоком ПБА. При получении блок-сополимера с $M_n = 19.2 \times 10^3$ (табл. 2) величина \bar{D} меняется от 1.18 для исходного ПБАТК до 1.12 для блок-сополимера. Однако, как уже отмечено выше, отсутствие роста молекулярной массы АК с конверсией, а также тио-группы в составе полученного полимера указывает на то, что ПБАТК не участвует в полимеризации АК в качестве ОПЦ-агента.

Вывод подтверждают сравнительные данные по влиянию на полимеризацию АК низкомолекулярного ОПЦ-агента ДБТК и ПБАТК. При начальных концентрациях АК (0.38 моль/л) и ПСА (0.0009 моль/л) в отсутствие добавок скорость полимеризации АК составляет 7.7% за 6 ч, а молекулярная масса образующейся ПАК равна 2.8×10^3 . Добавление ДБТК при тех же концентрациях АК и ПСА вызывает значительное уменьшение молекулярной массы ПАК (380) и не влияет на скорость полимеризации (выход ПАК составляет 4% за 6 ч). Подобное действие ДБТК характерно для агента передачи цепи. В то же время введение ПБАТК вместо ДБТК той же концентрации приводит к увеличению скорости полимеризации АК в 10 раз (~100% за 6 ч). При этом рассчитанное по указанной выше методике значение молекулярной массы блока ПАК (6370) того же порядка, что и значение молекулярной массы ПАК, получен-

ной в отсутствие добавок (2800). Эти данные свидетельствуют о том, что ПБАТК оказывает не типичное для передатчика цепи влияние на полимеризацию АК. Аналогичные закономерности наблюдаются и при других концентрациях компонентов.

Для объяснения механизма образования диблок-сополимера БА–АК необходимо учесть условия полимеризации АК. Процесс протекает в среде Н-донора ИПС и в присутствии радикального инициатора ДАК, т.е. в условиях, при которых возможно замещение тритиокарбонильных групп в молекулах ОПЦ-агента ПБАТК на атомы водорода растворителя ИПС путем радикально-индуцированного восстановления [21–23]. В частности, в работе [21] по данному механизму было проведено удаление концевых тритиокарбонатных групп из ОПЦ-агента $[\text{NCCN}_2\text{-PBA-SC(=S)SC}_{12}\text{H}_{25}]$ в смеси толуол–ИПС в присутствии радикального инициатора дибензоилпероксида. ЯМР-спектры выделенных полимерных продуктов восстановления подтвердили полное удаление концевых тио-групп в полимере. При этом было высказано предположение о том, что в результате замещения образуются низкомолекулярные додецилтритиокарбонаты и дитиобензоаты. Однако наблюдаемое во всех случаях обесцвечивание растворов полимеров указывало на то, что данные низкомолекулярные продукты вступают в дальнейшие реакции с преобразованием группы C=S (благодаря которой тритиокарбонаты окрашены в желтый цвет).

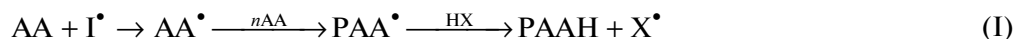
С целью уточнения роли ПБАТК в процессе полимеризации АК был проведен модельный эксперимент. Раствор ДБТК (0.0088 моль/л) с инициатором ДАК (0.0177 моль/л) в ИПС, а также раствор ДБТК и ДАК в тех же концентрациях в бензоле были прогреты при 70°C в течение 5 ч. Изначально растворы имели желтый цвет. После прогревания раствор в ИПС стал бесцветным, тогда как бензольный раствор сохранил окраску. Оба раствора после прогревания были исследованы методом жидкостной хроматографии. В первом растворе обнаружено уменьшение начальной концентрации исходного ДБТК до следовых количеств (0.8%), тогда как его содержание во втором растворе не меняется. Исследования также показали, что нагревание раствора ДБТК в ИПС без инициатора ДАК не приводит к исчезновению ДБТК. На основании приведенных данных и с учетом результатов работы [21] можно полагать, что в спиртовом растворе ДБТК имеет место радикально-индуцированное восстановление, и аналогичный процесс идет при радикальной полимеризации АК в присутствии ПБАТК в смешанном растворителе ИПС–вода. Подтверждением этого является то, что во всех случаях полимеризации АК в присутствии ПБАТК реакционная смесь те-

ряла желтую окраску, становясь бесцветной, как и в эксперименте с раствором ДБТК в ИПС.

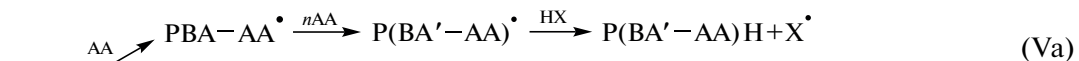
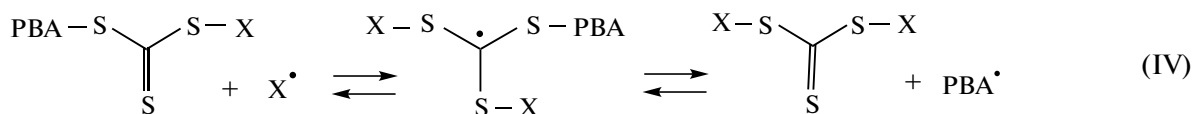
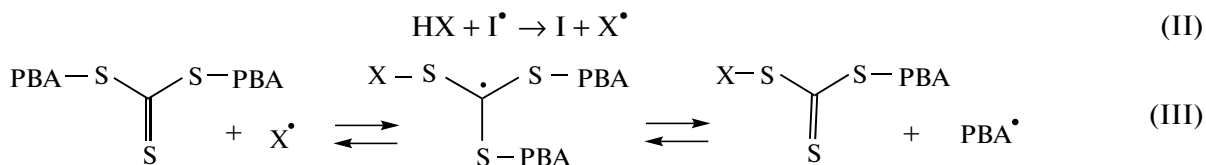
Рассмотрим возможный механизм полимеризации мономера АК в присутствии ПБАТК в ИПС с учетом реакции радикально-индуциро-

ванного восстановления тиокарбонилтиосоединений, схема которой представлена в работах [21, 22].

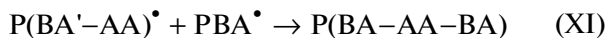
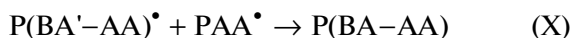
Инициирование, рост цепи ПАК и передача цепи на растворитель



Радикально-индуцированное восстановление ПБАТК



Обрыв цепи



Здесь $X^{\bullet} = (CH_3)_2C(OH)^{\bullet}$; PBA = ПБА; PAA = ПАК; P(BA-AA) = П(БА-АК), HX = ИПС.

Реакция (I) – образование гомополимера акриловой кислоты. Она включает в себя стадию инициирования, роста цепи и ее обрыва на молекуле Н-донора (ИПС). Вторая реакция относится к взаимодействию радикала-инициатора с молекулой Н-донора (ИПС), в результате которой возникают радикалы (X^{\bullet}), способные замещать макрорадикалы ПБА в молекуле ПБАТК. В результате из одной молекулы ПБАТК образуются два макрорадикала ПБА и низкомолекулярный тритиокарбонат (реакции (III) и (IV)). Механизм его исчезновения (вследствие которого происхо-

дит обесцвечивание реакционной смеси) не определен [21, 22].

Макрорадикалы ПБА могут вступать в конкурирующие реакции: сополимеризация с акриловой кислотой с образованием диблок-сополимера БА-АК; передача цепи на растворитель HX (ИПС) и бимолекулярный обрыв цепи.

Как следует из вышеприведенной схемы, в результате реакций бимолекулярного обрыва (VII), (IX) и (XI) должен образоваться (со)полимер с молекулярной массой в 2 раза большей, чем у исходного ПБАТК. В то же время по реакциям обрыва (VI), (VIII) и (X), а также по реакциям передачи цепи на ИПС (реакции (I) и (V)) молекулярная масса (со)полимера должна быть сопоставима с молекулярной массой ПБАТК. Это должно приводить к бимодальному ММР продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК, как это и наблюдалось в работе [21] при удалении тритиокарбонатных групп из ОПЦ-агента [NCCS₂-PBA-SC(=S)SC₁₂H₂₅] в среде толуола. Однако в указанной работе было показано, что бимолекулярный обрыв макрорадикалов не способен конкурировать с радикально-индуцированным восстановлением при добавлении к толуолу более сильного передатчика цепи ИПС. Доказательством служило унимодальное ММР полученного ПБА. В нашем случае ММР сополи-

меров также имеет унимодальный характер (рис. 4 и 8). В этом случае основными конкурирующими реакциями являются взаимодействие макрорадикала ПБА с акриловой кислотой с образованием диблок-сополимера БА–АК (реакция (Va)) и передача цепи на растворитель НХ (ИПС) (реакции (I) и (Vб)). Из схемы следует, что в реакции (I) образуется гомополимер ПАК. Как было показано выше, основная мода на кривых ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК относится к блок-сополимеру БА–АК (рис. 4). Наблюдаемая на рис. 4 низкомолекулярная мода, по-видимому, принадлежит гомополимеру ПАК, но она проявляется не во всех экспериментах (рис. 8). Возможность ее устранения скорее всего связана с подбором оптимального соотношения между инициатором и ПБАТК, которая будет изучена в дальнейшем.

Рассмотрим вероятность протекания основных конкурирующих реакций (Va) и (Vб). При сополимеризации ПБА с АК скорость реакции описывается уравнением $v_{12} = k_{12} \times [\text{ПБА}^*] \times [\text{АК}]$. Для этой пары мономеров из значений относительных активностей следует [24], что макрорадикал ПБА одинаково активен как к своему мономеру, так и к АК. Это позволяет в расчетах использовать вместо k_{12} константу скорости реакции роста цепи БА в его гомополимеризации (k_{11}), которая равна 2.8×10^4 л/моль с [24]. Минимальная использованная нами концентрация АК составляет 0.38 моль/л; стационарная концентрация ПБА $\sim 10^{-8}$ моль/л [25]. В результате расчетов получаем $v_{12} \sim 1.1 \times 10^{-4}$ моль/л с.

Известно активирующее влияние воды на полимеризацию АК [26]. В связи с этим для определения константы роста цепи по литературным данным были выбраны условия, максимально приближенные к условиям полимеризации в нашем исследовании. На основании данных работы [27], посвященной иницируемой $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 50°C полимеризации АК в смеси метанола с водой разного состава, константу роста цепи k_p можно оценить как 4×10^4 л/моль с. В соответствии с работой [28] k_p для БА при 50°C имеет тот же порядок (2.8×10^4 л/моль с). Известно также [24], что передача цепи S_n для (мет)акрилатов на низшие спирты не больше 10^{-3} . Тогда скорость взаимодействия макрорадикалов ПБА и ПАК с молекулами ИПС не должна превышать 10^{-5} моль/л с.

Таким образом, скорость взаимодействия макрорадикалов ПБА с мономером АК существенно выше скорости передачи цепи макрорадикалов ПБА на растворитель ИПС (приблизительно на порядок). Соответственно это приводит к тому, что основным продуктом реакции полимеризации АК в присутствии ПБАТК в среде ИПС–вода является диблок-сополимер БА–АК.

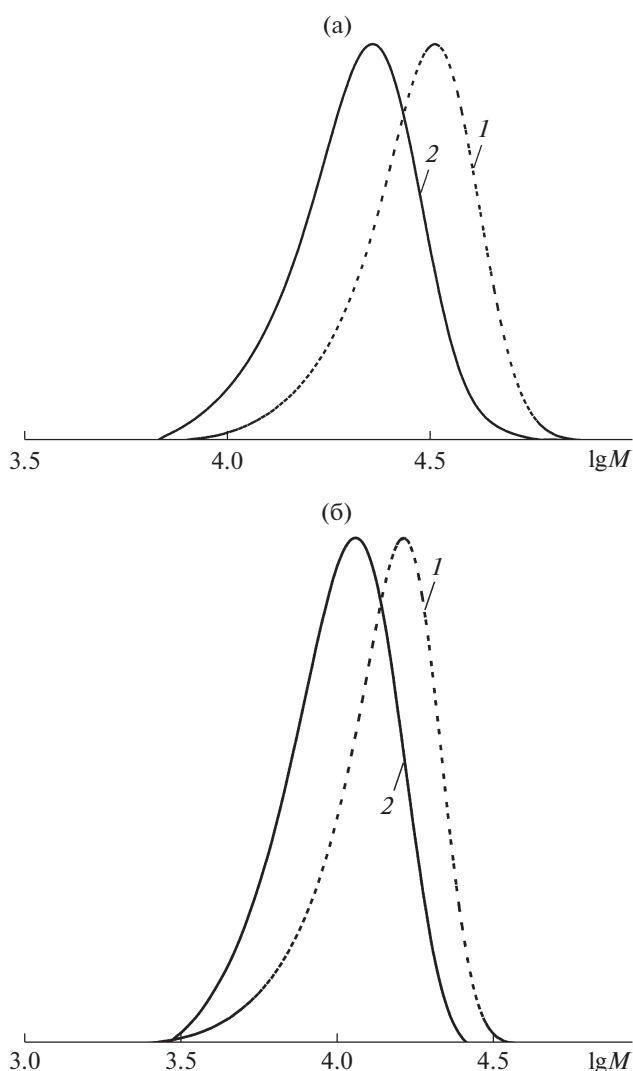


Рис. 8. Кривые ГПХ исходного ПБАТК (1) и сополимера БА–АК (2). $M_n = 28280$ (1), 20510 (2) (а) и 13110 (б).

Предложенным методом гомофазной сополимеризации АК с ПБАТК в смешанном растворителе ИПС– H_2O были синтезированы прозрачные растворы с содержанием блок-сополимера БА–АК от 10 до 35%. Полученные концентрированные растворы разбавляли смешанным растворителем необходимого состава до концентрации 2% и исследовали методом динамического светорассеяния. Было обнаружено, что растворы содержат наночастицы. На рис. 9 приведена зависимость размера частиц в 2%-ных коллоидных растворах диблок-сополимера БА–АК от содержания воды в исследуемом бинарном растворителе. Сополимер с $M_n = 17.3 \times 10^3$ получен при полимеризации АК в присутствии ПБАТК ($M_n = 21.2 \times 10^3$, $D = 1.12$). Начальная концентрация компонентов,

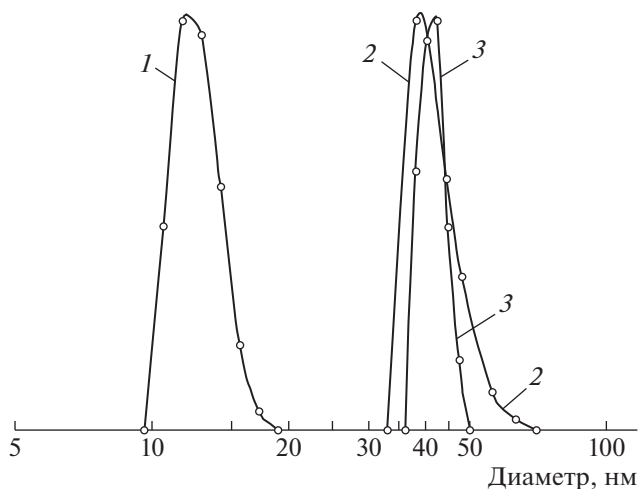


Рис. 9. Распределение частиц по диаметру в коллоидном растворе сополимера БА–АК в смешанном растворителе ИПС–вода (осадитель). Содержание воды 13.4 (1), 33 (2) и 50% (3); концентрация сополимера БА–АК 2 мас. %; $M_n = 17.3 \times 10^3$; $T = 70^\circ\text{C}$.

моль/л: $[\text{АК}] = 3.3$, $[\text{ПБАТК}] = 0.0064$, $[\text{H}_2\text{O}] = 4.59$, $[\text{ИПС}] = 9$, $[\text{ПСА}] = 0.005$.

Как следует из рис. 9, при повышении содержания воды (осадителя для ПБА) в смешанном растворителе от 13.4 до 50% диаметр частиц увеличивается от 11.7 до 42.6 нм. Это свидетельствует о том, что размер частиц в коллоидном растворе блок-сополимера БА–АК зависит от растворимости ядрообразующих блоков ПБА. Данные рис. 9 также показывают, что коллоидные растворы содержат один тип наночастиц с узким распределением по размеру. Чтобы убедиться в том, что обнаруженные частицы не образованы макромолекулами ПАК, были исследованы растворы ПАК с $M = 2.8 \times 10^3$ в смешанном растворителе ИПС–вода с разным содержанием воды. Было обнаружено, что растворы ПАК при концентрации воды меньше 35%, содержали частицы, размер которых не превышал 1–5 нм, т.е. размер отдельных макромолекул. При содержании воды в смешанном растворителе 35% и выше наблюдались частицы размером 300–400 нм. В коллоидных растворах блок-сополимера БА–АК частицы указанного размера обнаружены не были.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование при синтезе блок-сополимера БА–АК из ПБАТК и АК смешанного растворителя (2-пропанол–вода), термодинамическое качество которого к одному из блоков сополимера ухудшается от хорошего растворителя во время синтеза до осадителя при нормальных условиях (вблизи предела растворимости), дает возможность получать коллоидные

растворы с диаметром частиц блок-сополимера 10–100 нм. Коллоидный раствор блок-сополимера БА–АК, полученный гетерофазным методом в аналогичной среде с применением ОПЦ-агента на основе ПАК, содержит наночастицы диаметром более 200 нм [29]. В отличие от гетерофазного в предлагаемом способе получения коллоидного раствора реакционная среда в условиях синтеза лиофильна как к полимерному ОПЦ-агенту, так и к образующемуся второму блоку блок-сополимера. Это устраняет необходимость применения стабилизатора во время синтеза и потенциально позволяет путем предварительного подбора растворителя для блоков синтезируемого сополимера при нормальных условиях направленно задавать структуру мицеллы, заранее определяя, какие из блоков будут образовывать ядро, а какие – оболочку частицы.

Предложен механизм образования узкодисперсного диблок-сополимера бутилакрилата с акриловой кислотой, в соответствии с которым полимерный ОПЦ-агент, вступая в реакцию радикально индуцированного восстановления с растворителем 2-пропанолом, генерирует макро-радикалы полибутилакрилата, в результате взаимодействия которых с акриловой кислотой образуется узкодисперсный диблок-сополимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canning S.L., Smith C.N., Armes S.P.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 1985.
2. *McCormick C.L., Lowe A.B.* // *Acc. Chem Res.* 2004. V. 37. № 5. P. 312.
3. *Chaudhuri R.G., Paria S.* // *Chem. Revs.* 2012. V. 112. P. 2373.
4. *Warren N.J., Armes S.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 10174.
5. *He W.D., Sun H.L., Wan W.M., Pan C.Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 9. P. 3358.
6. *Pei Y., Thurairajah L., Sugita O.R., Lowe A.B.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 1. P. 236.
7. *Pei Y., Noy J.M., Roth P.J., Lowe A.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2015. V. 53. № 20. P. 2326.
8. *Derry M.J., Fielding L.A., Armes S.P.* // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 3054.
9. *Zhou H., Liu C., Gao C., Qu Y., Shi K., Zhang W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 54. № 11. P. 1517.
10. *Gao C., Zhou H., Qu Y., Wang W., Khan H., Zhang W.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 10. P. 3789.
11. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
12. *Shushunova N.Yu., Troitskii B.B., Chesnokov S.A., Kovylyna T.A., Arsenev M.V., Konev A.N., Zakharina M.Yu., Fedyushkin I.L.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 10. P. 1667
13. *Lee Albert W.M., Chan W.H., Wong H.C.* // *Synth. Commun.* 1988. V. 18. № 13. P. 1531.

14. *Vasilyeva E.V., Kopylova N.A., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D.* // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 9–10. P. 491.
15. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
16. *Алексеев В.Ф.* // *Журнал Русского химического общества*. 1877. Т. 9. С. 208.
17. *Stockmayer W.H., Fixman M.* // *J. Polym. Sci.* С. 1963. № 1. P. 137.
18. *Черникова Е.В.* Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 2010.
19. *Kuchta F.D., Herk A.M., German A.L.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 10. P. 3641.
20. *Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 2822.
21. *Chong J.K., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 13. P. 4446.
22. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Polym. Int.* 2011. V. 60. № 1. P. 9.
23. *Perrier S.* // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 19. P. 7433.
24. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
25. *Odian G.* // *Principles of Polymerization*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.
26. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
27. *Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано Брито М., Раймонт Ж., Гвоздецкий А.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
28. *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization* / Ed. by *Nicolay V. Tsarevsky, Brent S. Sumerlin*. Dallas: The Royal Society of Chemistry, 2013.
29. *Chernikova T.V., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Nasimova I.R., Kozhunova E.Yu., Bolshakova A.V., Tolkachev A.V., Serkhacheva N.S., Zaitsev S.D., Prokopov N.I., Zezin A.B.* // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 6. P. 547.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547.58

СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ ДИФЕНИЛОКСИДНОГО РЯДА
С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ФТАЛИДНЫХ
И ДИФТАЛИДНЫХ ГРУПП

© 2021 г. Т. А. Янгиров^а, Б. М. Абдуллин^а, А. А. Фатыхов^а, Е. М. Захарова^{а,б},
С. Н. Салазкин^с, В. А. Крайкин^{а,*}

^а Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 69, Россия

^б Башкирский государственный университет
450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия

^с Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: kraikin@anrb.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Интербисополиконденсацией 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с интермономером – псевдодихлорангидридом 4,4'-бис-(2-карбоксібэнзоил)дифенилоксида, протекающей по механизму электрофильного замещения Фриделя–Крафтса, синтезирован ряд новых сополиариленфталидов дифенилоксидного ряда с различным соотношением фталидных и дифталидных групп в полимерной цепи. Показано, что соотношение дифталидных (мезо- и рацемических) и обычных фталидных групп в основной цепи существенно влияет на морфологическую структуру сополимеров. Обнаружена побочная реакция “перифталидирования”, заключающаяся в каталитическом расщеплении дифталидной группы с образованием двух фталоильных карбокатионов, которые наряду с интермономером взаимодействуют с дифенилоксидом, участвуя в полимеробразующей реакции.

DOI: 10.31857/S2308113921010083

ВВЕДЕНИЕ

Один из широко применяемых подходов к созданию полимерных материалов с заданными характеристиками основан на синтезе статистических сополимеров, свойства которых можно регулировать, меняя мольные соотношения исходных мономеров. При поликонденсационном способе синтеза сополимеров наиболее часто используют реакцию интербисополиконденсации [1] двух (или более) сомономеров, не вступающих в реакцию между собой, но реагирующих с интермономером. По такой схеме осуществлен синтез и изучены структурные, термические, механические, оптические и некоторые другие характеристики широкого круга статистических полигетероариленов: сополиариленкетонатов [2], ароматических сополикарбонататов (в смесях с полистиролом) [3], сополиамидов [4], сополиариленэфирнитрилов [5], сополиариленэфирсульфонов [5–10].

Среди других классов полигетероариленов значительное место занимают полиариленфталиды (ПАФ), в которых высокие тепло-, термо- и хемостойкость, а также механическая прочность и необычные электрофизические свойства [11–20] сочетаются с хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей. Сополиариленфталиды (как и все ПАФ вообще), обладающие в субмикронных пленках металлической и полупроводниковой проводимостью, были использованы для модификации поверхности электродов в системе химического распознавания “электронный язык”, где проявили различную склонность к адсорбции лекарственных аналитов [21–23].

Реакция электрофильного замещения Фриделя–Крафтса, которую применяют для получения ПАФ поликонденсацией мономеров с разнотипными взаимодействующими (псевдомонохло-

рангидриды *o*-ароилбензойных кислот) и одноподобными невзаимодействующими (псевдодихлорангидриды *o*-дикетокрбонных кислот) реакционными центрами, приводит к образованию полимеров, построенных по типу “голова к хвосту” [24–26]. В синтезируемых таким способом ПАФ, а также во всех фталидсодержащих полигетероариленах, получаемых на основе фенолфталеина и его производных [27–29], фталидная группа регулярно чередуется с ароматическими (гетероароматическими) фрагментами основной цепи (Ar) и связана с ними через свой узловой четвертичный атом углерода связью sp^3-sp^2 . В таких ПАФ ариленфталидные фрагменты с разным конфигурационным строением, из-за свободного вращения вокруг связи sp^3-sp^2 конформационно не различимы, и все свойства полимеров определяются преимущественно химическим строением ароматических фрагментов основной цепи.

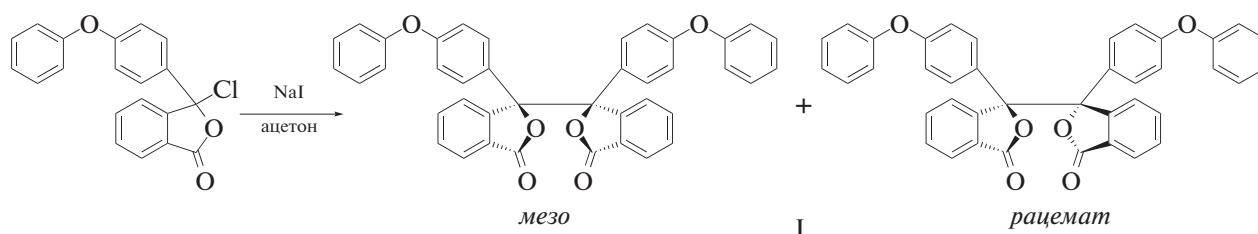
Недавно нами был разработан метод синтеза полиариленидифталидов (ПАДФ) – нового класса фталидсодержащих полигетероариленов [30–32]. В таких полимерах с Ar чередуется не одна изолированная фталидная группа (как в традиционных полиариленидфталидах), а две смежные фталидные группы, связанные между собой через узловые четвертичные атомы углерода связью sp^3-sp^3 , вращение вокруг которой стерически затруднено,

а ее длина из-за электростатического отталкивания карбонильных и простых эфирных атомов кислорода, увеличена. По этим причинам ПАДФ в отличие от аморфных ПАФ склонны к упорядочению и кристаллизации и начинают разлагаться при температуре на 100°C ниже, чем ПАФ. Такое различие в свойствах ПАФ и ПАДФ открывает путь к созданию ариленфталид-ариленидфталидных сополимеров с регулируемой морфологической структурой, физико-механическими и термическими характеристиками.

В настоящей работе нами осуществлен синтез широкого круга сополиариленидфталидов дифенилоксидного ряда с разным соотношением ариленфталидных и арилендифталидных звеньев различного конфигурационного и конформационного строения.

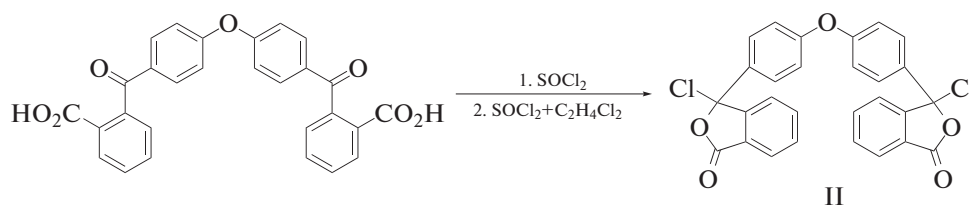
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения в полимерные цепи сополиариленидфталидов дифталидных групп в качестве одного из сомономеров использовали 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталид (I), который получали по методу Батта [33] и применяли в виде смеси *мезо*- и *рацемического* диастереоизомеров [34] без их предварительного разделения:



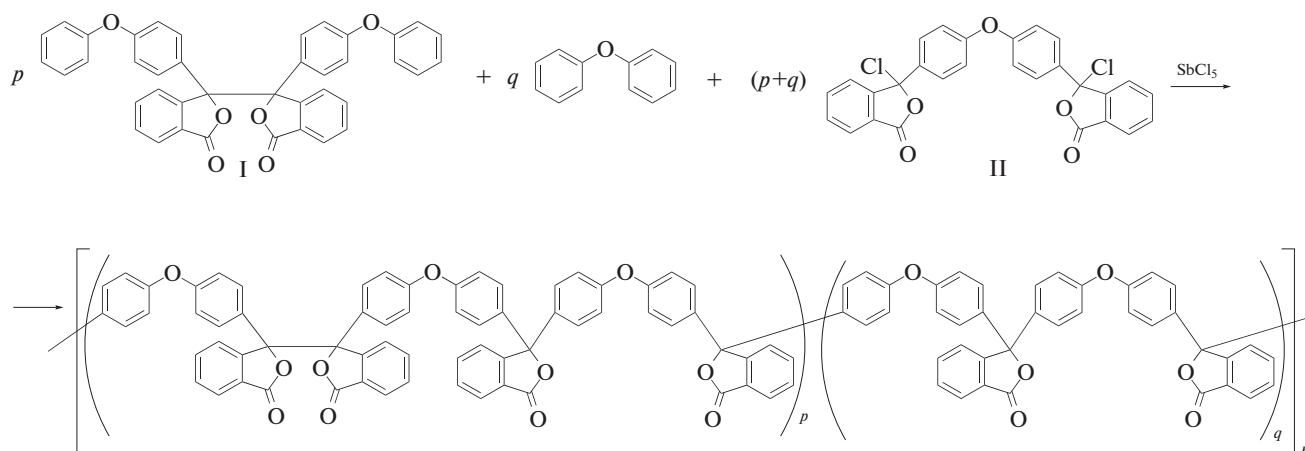
Интермономером служил псевдодихлорангидрид 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (II), который получали кипячением 4,4'-

(2-карбоксибензоил)дифенилоксида в чистом хлористом тиониле [35] (способ 1) или в смеси тионилхлорида с дихлорэтаном (способ 2):



Поликонденсацию 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида, взятых в разном соотношении, с дихлорангидридом 4,4'-

бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида осуществляли при 100 , 90 , 80 и 70°C в нитробензоле, используя в качестве катализатора SbCl_5 :

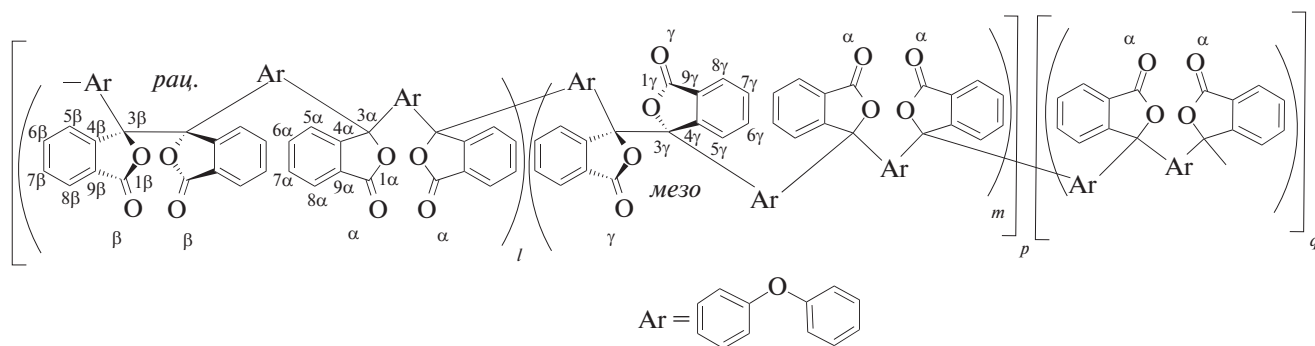


Состав и молекулярно-массовые характеристики образцов ПАФ приведены в табл. 1.

Пробный синтез регулярно-чередующегося сополимера ПАФ-1 ($p:q = 1:0$) показал, что при 100°C образуется около 50% нерастворимой гель-фракции. Понижение температуры до 90°C и ниже (80 и 70°C) привело к образованию полностью растворимых образцов, растворы которых из-за присутствия частиц микрогеля опалесцировали. В наименьшей степени опалесценция характерна для образцов, синтезированных при 70°C с использованием дихлорангидрида, полученного по способу 2. При прибавлении к 2–4%-ным растворам таких полимеров в хлороформе этилового спирта в количестве 10% от объема раствора ча-

стицы микрогеля начинают коагулировать, и в течение 1 суток выпадают в осадок. Содержание микрогеля, который может быть отделен фильтрованием через мембранный фильтр, в сополимерах, полученных при этой температуре, не превышает 1–2%. В образцах, синтезированных с применением дихлорангидрида, полученного по способу 1, отделить микрогель не удалось.

По данным ЯМР ^{13}C , макромолекулы синтезированных сополимеров построены из двух типов звеньев: p -звеньев, содержащих одиночные (α) и смежные фталидные группы, либо рацемической (β), либо *мезо*- (γ) конфигурации и q -звеньев, содержащих только α -фталидные группы.



На рис. 1 приведены фрагменты спектров низкомолекулярных модельных соединений и полимеров, содержащих сигналы sp^3 -гибридизированных атомов углерода C^3 во фталидных группах всех трех типов (α , β и γ). В спектрах рацемического и *мезо*-диастереоизомеров 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и полиарилендифталида (ПАДФ-1) [30] данные атомы резонируют, соответственно, при $\delta_{\text{C}} = 90.6$ (3β) и 90.0 (3γ) м.д. (рис. 1).

В спектре полимера ПАФ-12, содержащего в основной цепи только α -фталидные группы, в наблюдаемой области содержится единственный сигнал при $\delta_{\text{C}} = 91.0$ м.д. (3α). В случае ПАФ-1–ПАФ-11, имеющих все типы фталидных групп, регистрируются три сигнала.

Сопоставление интенсивностей рассмотренных выше сигналов показало, что состав образующихся сополимеров не соответствует составу исходной мономерной смеси: в сополимерах содержание β - и γ -фталидных групп всегда ниже, а

Таблица 1. Условия получения и характеристики полимеров ПАФ-1–ПАФ-12

Полимер	$p : q$	Температура синтеза, °С	$M_w \times 10^{-3}$	\bar{D}	Свойства пленок	
					σ_p , МПа	ε_p , %
Синтез на основе дихлорангидрида, полученного по способу 2						
ПАФ-1	1 : 0	70	34.8	3.7	30.8	1.19
ПАФ-2	10 : 1	70	70.7	3.9	63.5	2.19
ПАФ-3	4 : 1	70	30.0	3.4	33.4	1.18
ПАФ-4	2 : 1	70	72.8	3.1	35.5	1.22
ПАФ-5	1 : 1	70	99.3	3.6	46.7	1.51
ПАФ-6	1 : 2	70	33.6	2.4	51.5	1.69
ПАФ-7	1 : 4	70	26.8	2.2	64.7	2.47
ПАФ-8	1 : 7	70	84.2	6.3	87.1	4.83
ПАФ-9	1 : 10	70	33.9	3.6	90.9	4.05
ПАФ-10	1 : 15	70	17.4	2.2	27.3	0.73
ПАФ-11	1 : 20	70	13.1	2.3	75.2	5.96
ПАФ-12	0 : 1	70	25.7	2.9	73.5	4.01
Синтез на основе дихлорангидрида, полученного по способу 1						
ПАФ-1	1 : 0	80	27.6	2.5	Хрупкая	
ПАФ-2	10 : 1	90	50.0	2.8	Хрупкая	
ПАФ-3	4 : 1	90	20.0	1.8	Хрупкая	
ПАФ-4	2 : 1	90	7.7	1.9	Хрупкая	
ПАФ-5	1 : 1	90	30.0	2.3	Хрупкая	
ПАФ-6	1 : 2	90	11.4	3.2	Хрупкая	
ПАФ-7	1 : 4	90	26.0	2.4	Хрупкая	
ПАФ-8	1 : 7	70	26.8	2.7	80.9	4.08
ПАФ-8	1 : 7	80	80.0	2.9	75.5	5.05
ПАФ-9	1 : 10	70	22.1	2.4	87.1	4.20
ПАФ-9	1 : 10	90	52.0	6.0	73.3	4.47
ПАФ-10	1 : 15	70	22.2	2.6	47.4	1.95
ПАФ-11	1 : 20	70	16.2	2.3	26.2	1.15
ПАФ-11	1 : 20	80	75.0	3.6	70.9	3.86
ПАФ-12	0 : 1	90	40.0	5.7	16.9	1.11

α -фталидных групп – выше (рис. 2). Отношение величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ в сополимерах, синтезированных при 70°C, к величине $\alpha/(\beta + \gamma)$ в мономерных смесях не зависит от соотношения q/p и составляет ~1.5. При повышении температуры синтеза отклонение состава сополимеров в сторону преобладания α -фталидных групп становится еще более выраженным (рис. 3).

Было сделано предположение о протекании побочной реакции “перефталидирования”, заключающейся в каталитическом расщеплении дифталидной группы с образованием двух фталонильных карбокатионов, которые наряду с интермономером взаимодействуют с дифенилоксидом, т.е. участвуют в полимеробразующей реакции.

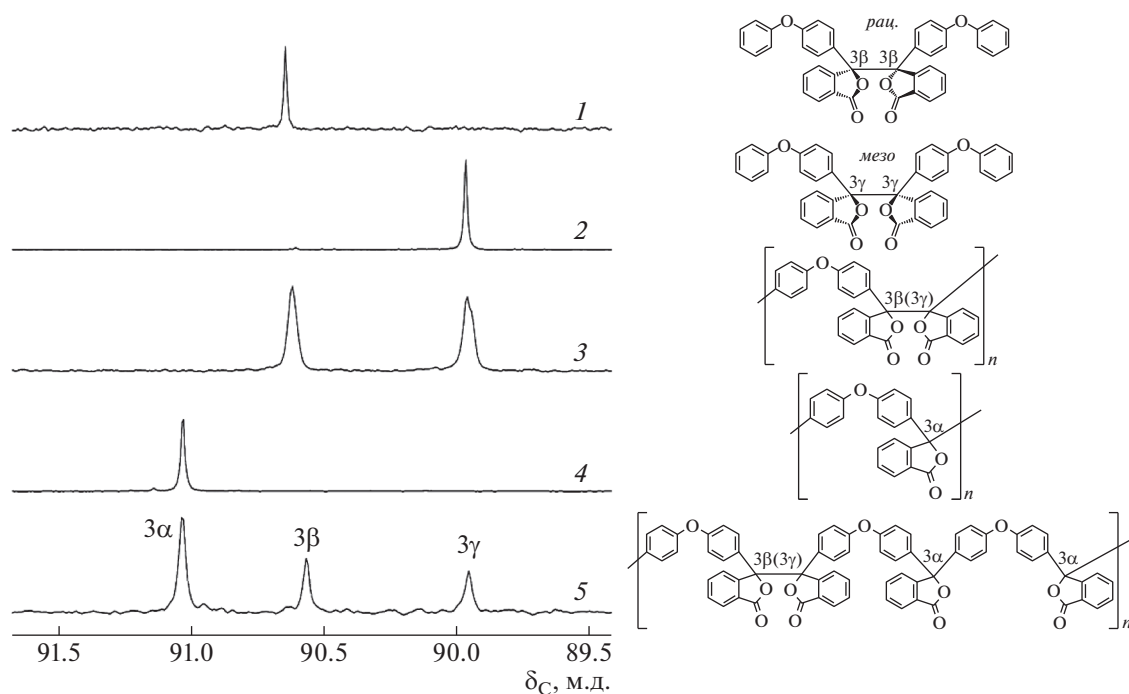
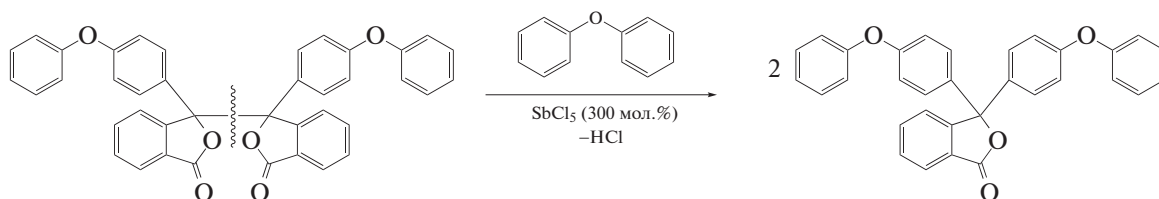


Рис. 1. Сигналы атомов C^3 фталидных групп рацемического (1) и мезо- (2) 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида, а также полимеров ПАДФ-1 (3), ПАФ-12 (4) и ПАФ-1 (5).

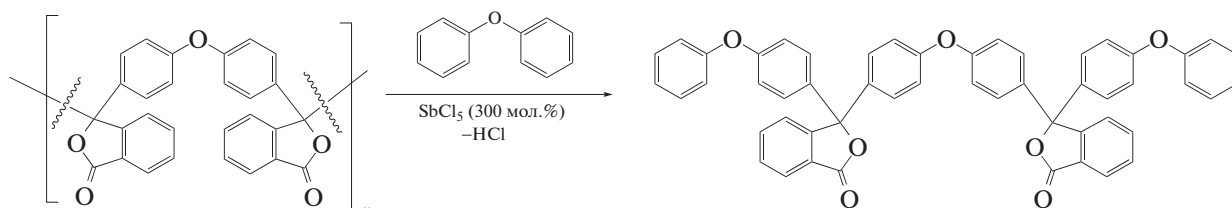
Для проверки данного предположения была изучена модельная реакция 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида с дифенилоксидом в присутствии $SbCl_5$. Было обнаружено, что при $90^\circ C$ 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталид в при-

сутствии 300 мол. % пятихлористой сурьмы (по отношению к дифталиду) количественно реагирует с избытком дифенилоксида с образованием двух эквивалентов 3,3-ди-(4-феноксифенил)фталида:



В аналогичных условиях расщепление связи $C3(sp^3)-C3'(sp^3)$ происходит и в полиариленид-

фталиде ПАДФ-1, предположительно по следующей схеме:



Эта реакция, не изученная ранее, будет предметом наших дальнейших исследований.

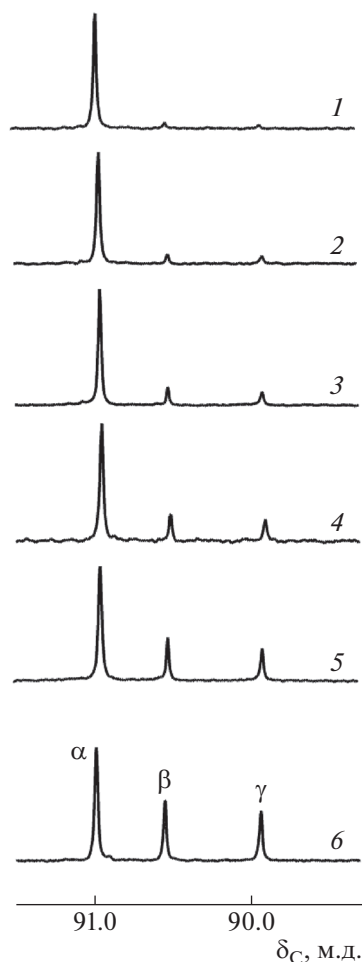


Рис. 2. Сигналы C^{13} -атомов α -, β - и γ -фталидных групп сополимеров при $p : q = 1 : 7$ (1), $1 : 4$ (2), $1 : 2$ (3), $1 : 1$ (4), $1 : 0.5$ (5) и $1 : 0$ (6).

Свойства сополиариленфталидов

Все синтезированные сополимеры растворимы в хлороформе, хлористом метиле, дихлорэтане, тетрагидрофуране, хлорбензоле, ТГФ, N-метилпирролидоне, ДМФА, 1,4-диоксане, пиридине, циклогексаноне, бензиловом спирте, бензонитриле; набухают в бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, ДМСО; не растворимы в уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, ацетонитриле, этилацетате.

Состав заметно влияет на морфологию высших сополиариленфталидов. Сополимеры с преобладанием склонных к кристаллизации хиральных и мезо-дифталидных групп имеют пленочную морфологическую структуру (рис. 4а), а с преобладанием одиночных фталидных групп — волокнистую структуру, характерную для аморфных полиариленфталидов (рис. 4б).

Закономерности в изменении физико-механических характеристик изученных сополиари-

ленфталидов не обнаружены, что можно объяснить одновременным влиянием на эти характеристики не только состава сополимеров, но также их молекулярной массы и микроструктуры, которые изменяются с изменением соотношения $q : p$ сложным образом. Сополимеры, синтезированные при 70°C , образуют пленки с прочностью на разрыв $\sigma_p = 26.2\text{--}90.9$ МПа и относительным удлинением $\epsilon_p = 1.15\text{--}5.96\%$ (табл. 1). Образцы, полученные при 90°C и соотношении $q : p \leq 4$, образуют хрупкие пленки. По всей видимости, повышение температуры синтеза приводит к увеличению доли реакции перефталидирования, которая может протекать и с образованием разветвленных структур. Ранее было показано, что формирование разветвленных структур при поликонденсации мономеров дифенилоксидного ряда происходит вследствие атаки активной концевой хлорангидридной группы на атом кислорода в основной цепи полимера с последующим появлением новых активных групп, взаимодействие которых с ароматическими фрагментами приводит к сшивке макромолекул и образованию гелевой фазы [36].

Другой причиной хрупкого разрушения пленок, полученных из мономерных смесей с $q : p \leq 4$, может являться высокое содержание в макромолекулах сополимеров двух смежных фталидных групп, связанных между собой простой связью, вращение вокруг которой стерически затруднено из-за сильного отталкивания электроотрицательных атомов кислорода [34]. Введение в полимерную цепь протяженных фрагментов с одиночными фталидными группами, соединенными с основной цепью связью $C(sp^2)\text{--}C(sp^3)$ с низким потенциальным барьером вращения, способствует разворачиванию полимерных цепей. Сополимеры с преобладанием одиночных фталидных групп и при температуре синтеза 90°C образуют прочные пленки.

По данным динамического ТГА (табл. 2), наименьшую термостойкость ($T_{н.р.} = 340^\circ\text{C}$ в инертной среде и 290°C на воздухе) в ряду исследованных полимеров имеет ПАДФ-1, содержащий в полимерной цепи только дифталидные группы, а наибольшую — ПАФ-12 ($T_{н.р.} = 460^\circ\text{C}$ в инертной среде и 430°C на воздухе). При уменьшении содержания дифталидных групп и увеличении содержания одиночных фталидных групп наблюдается монотонное возрастание температур начала разложения сополимеров как в инертной среде, так и на воздухе. В инертной среде потеря массы на первой ступени разложения (декарбоксилирование лактонных циклов дифталидных групп) понижается от 5 до 0.5% по мере уменьшения удельного содержания дифталидных групп в сополимерах.

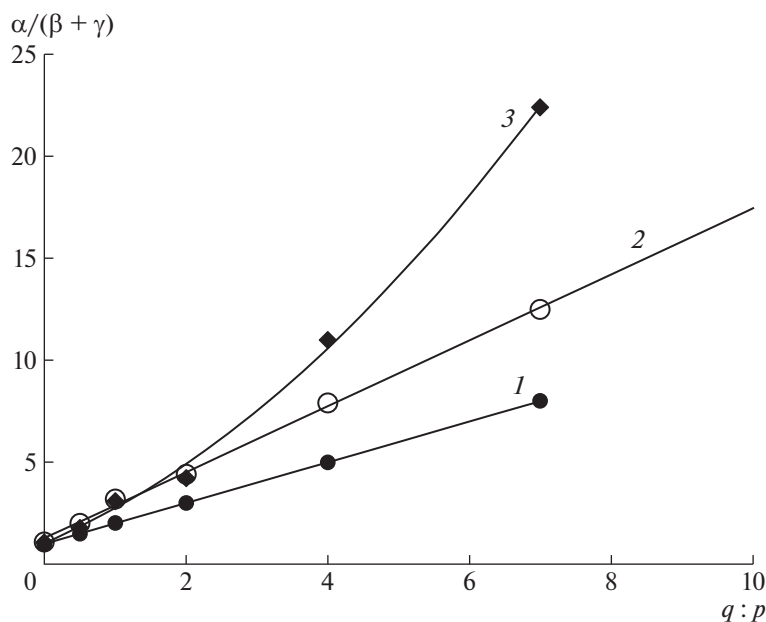


Рис. 3. Зависимость величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ от отношения $q:p$ в мономерных смесях (1) и соответствующих сополиариленфталитах, полученных при 70°C (2) и при 90°C (3).

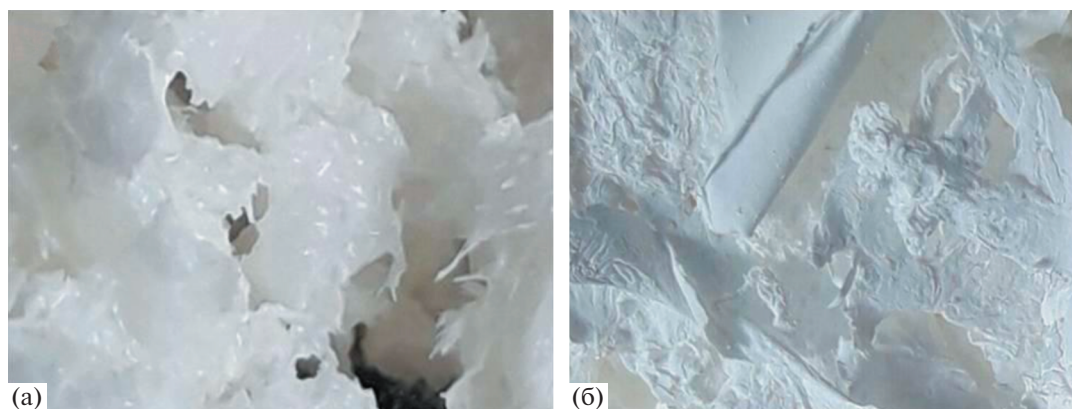


Рис. 4. Цифровые фотографии морфологической структуры сополиариленфталидов с $p:q = 4:1$ (а) и $1:15$ (б), высаженных в метанол из 5%-ного раствора в хлороформе.

Температура выгорания сополиариленфталидов при разложении на воздухе не имеет прямой зависимости от состава и изменяется в пределах 770–880°C. Термическое разложение сополимеров ПАФ-1–ПАФ-12 в инертной среде приводит к образованию коксового остатка, выход которого во всех случаях составляет ~58%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Нитробензол квалификации “х. ч.” сушили и хранили над молекулярными ситами 4А, перед применением перегоняли при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. Дифенилоксид (“х. ч.”) перегоняли при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. В работе использовали нейлоновые мем-

бранные фильтры Supelco (диаметр 47 мм, поры 0.45 мкм).

Синтез мономеров и сополимеров

Псевдохлорангидрид 4,4'-бис-(2-карбокисбензоил)дифенилоксида (II) получали двумя способами.

Способ 1. В одностороннюю колбу загружали 10 г 4,4'-бис-(2-карбокисбензоил)дифенилоксида (0.02 моля), добавляли 20 мл хлористого тионила и кипятили в течение 12 ч. Избыток тионилхлорида отгоняли сначала при атмосферном, затем при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. Окончательную осушку дихлорангидрида осуществляли в вакууме при 90°C в течение 6 ч.

Таблица 2. Термические свойства сополимеров

Сополимер	Температура, °С	
	начала разложения*	выгорания
ПАДФ-1	340/290	820
ПАФ-1	350/300	780
ПАФ-2	350/300	770
ПАФ-3	370/350	850
ПАФ-4	390/350	870
ПАФ-5	400/360	830
ПАФ-6	410/410	880
ПАФ-7	430/430	830
ПАФ-8	440/430	790
ПАФ-9	450/430	820
ПАФ-10	450/430	850
ПАФ-11	450/430	780
ПАФ-12	460/430	780

* Определена по методу касательных; в числителе – в инертной атмосфере, в знаменателе – на воздухе.

Способ 2 аналогичен способу 1, но кипячение 4,4'-бис-(2-карбоксивензилол)дифенилоксида проводили в смеси хлористого тионила (10 мл) и дихлорэтана (10 мл).

Физико-химические константы дихлорангидрида соответствовали литературным данным [30].

Сополиариленифталиды ПАФ-1–ПАФ-12 синтезировали по следующей общей методике (в качестве примера описан синтез сополимера ПАФ-5). В подключенную к аргонной линии трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и воздушным холодильником со счетчиком пузырьков, загружали 0.63565 г 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида (I) (1.055 ммоль), 0.17955 г дифенилоксида (1.055 ммоль), 1.06185 г дихлорангидрида (II) (2.110 ммоль) и 4.5 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 70–90°C и вносили 0.027 мл SbCl_5 (0.21 ммоль), после чего перемешивание продолжали при постоянном токе аргона в течение 12 ч (при 70°C), или 10 ч (при 90°C). По окончании синтеза в реакционную массу добавляли сначала 2 мл ДМФА, затем 15 мл хлороформа, перемешивали и выливали в 5-кратный избыток спирта. Высаженный полимер отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при 100°C до постоянной массы.

Полимеры ПАФ-1–ПАФ-11.

ИК-спектры, cm^{-1} (пленка): 1776 (C=O), 1597, 1500, 1465, 1286, 1246, 1172, 1101, 1083, 1004, 994, 973, 930, 873, 833, 804, 756, 691.

Спектр ЯМР ^1H , δ_{H} , м.д. (CDCl_3): 6.74 (м, H^{Ar}), 6.84 (м, H^{Ar}), 6.93 (м, H^{Ar}), 7.27 (м, H^{Ar}), 7.35 (м,

$\text{H}^{7\beta}$), 7.45 (м, $\text{H}^{7\gamma}$), 7.55 (м, H^{Ar}), 7.62–7.75 (м, H^{Ar}), 7.93 (м, $\text{H}^{5\alpha, 5\beta}$), 8.30 (м, $\text{H}^{5\gamma}$).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 89.95 ($\text{C}^{3\gamma}$), 90.55 ($\text{C}^{3\beta}$), 91.03 ($\text{C}^{3\alpha}$), 118.23 (C^{Ar}), 118.45 (C^{Ar}), 118.58 (C^{Ar}), 118.76 (C^{Ar}), 123.98 ($\text{C}^{5\alpha}$), 124.19 ($\text{C}^{5\beta}$), 124.97 ($\text{C}^{5\gamma}$), 125.35 ($\text{C}^{8\alpha}$), 125.59 ($\text{C}^{8\gamma}$), 125.68 ($\text{C}^{8\beta}$), 125.80 ($\text{C}^{9\beta}$), 126.11 ($\text{C}^{9\alpha, 9\gamma}$), 128.21 (C^{Ar}), 128.51 (C^{Ar}), 128.64 (C^{Ar}), 128.69 (C^{Ar}), 128.73 (C^{Ar}), 128.79 (C^{Ar}), 129.52 ($\text{C}^{7\alpha}$), 129.88 ($\text{C}^{7\gamma}$), 129.94 ($\text{C}^{7\beta}$), 131.76 (C^{Ar}), 134.35 ($\text{C}^{6\alpha}$), 134.43 ($\text{C}^{6\gamma}$), 134.76 ($\text{C}^{6\beta}$), 135.70 (C^{Ar}), 135.84 (C^{Ar}), 148.55 ($\text{C}^{4\beta}$), 148.85 ($\text{C}^{4\gamma}$), 151.87 ($\text{C}^{4\alpha}$), 156.58 (C^{Ar}), 156.81 (C^{Ar}), 156.91 (C^{Ar}), 157.03 (C^{Ar}), 168.22 ($\text{C}^{1\gamma}$), 168.95 ($\text{C}^{1\beta}$), 169.54 ($\text{C}^{1\alpha}$).

Полимер ПАФ-12.

ИК-спектр, cm^{-1} (пленка): 1772 (C=O), 1597, 1500, 1465, 1286, 1245, 1171, 1101, 1084, 1014, 973, 929, 855, 756, 691.

Спектр ЯМР ^1H , δ_{H} , м.д.: 6.93 (м, 4H, H^{Ar}), 7.28 (м, 4H, H^{Ar}), 7.56 (м, 2H, $\text{H}^{6\alpha, 8\alpha}$), 7.70 (м, 1H, $\text{H}^{7\alpha}$), 7.93 (м, 1H, $\text{H}^{5\alpha}$).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 91.03 ($\text{C}^{3\alpha}$), 118.76 (C^{Ar}), 123.98 ($\text{C}^{5\alpha}$), 125.37 ($\text{C}^{8\alpha}$), 126.09 ($\text{C}^{9\alpha}$), 128.77 (C^{Ar}), 129.53 ($\text{C}^{7\alpha}$), 134.35 ($\text{C}^{6\alpha}$), 135.84 (C^{Ar}), 151.87 ($\text{C}^{4\alpha}$), 156.92 (C^{Ar}), 169.53 ($\text{C}^{1\alpha}$).

Модельная реакция расщепления

3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида (I)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником со счетчиком пузырьков и подключенную к аргонной линии, загружали 0.54 г соединения I (0.9 ммоль), 4.6 г дифенилоксида (27 ммоль) и 8 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 90°C, вносили 0.345 мл SbCl_5 (2.7 ммоль) и продолжали перемешивать при данной температуре при постоянном токе аргона. После окончания выделения хлороводорода реакционную смесь выливали в воду и отгоняли избыток дифенилоксида и нитробензола с водяным паром. Остаток сушили на воздухе, растворяли в хлороформе и отфильтровывали через мембранный фильтр, фильтрат упаривали.

Аналогичным образом проводили расщепление полимера ПАДФ-1.

Температуры плавления и ЯМР-спектры полученных 3,3'-ди-(4-феноксифенил)фталиды и 4,4'-бис-[3-(4-феноксифенил)-3-фталидил]дифенилоксида совпадали с приведенными в литературе [37].

Приборы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "BrukerAvance III" ("Bruker", Германия) при 500 и 126 МГц соответственно, в CDCl_3 , внутренний стандарт – CHCl_3 . ИК-спектры записывали на приборе "Shimadzu IR Pres-

tige-21” (“Shimadzu”, Япония) в пленке. Молекулярную массу полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу на высокоэффективном жидкостном хроматографе “Shimadzu” (Япония), оснащенный тремя колонками, проточным дегазатором, дифференциальным рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Хроматографию проводили в ТГФ при 35°C и скорости потока 1 мл/мин. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе “МOM Q-1000” (МOM, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе и в инертной среде. Пленки полимеров получали поливом их раствора в хлористом метиле на целлофановую подложку; после испарения растворителя пленки сушили в вакууме при повышении температуры от 60 до 80°C в течение 10 ч, затем при 120°C в течение 24 ч. Испытания по растяжению образцов пленок проводили на универсальной испытательной машине “SHIMADZU AGS-X” (“Shimadzu”, Япония). Ширина испытываемой части ~5.0 мм, толщина от ~0.046 мм. Расстояние между зажимами 50 мм, тип зажимов – тисочные, прорезиненные, скорость растяжения – 1 мм/мин.

Спектры ЯМР и ИК регистрировали на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Работа выполнена согласно Госзаданию (регистрационные номера АААА-А20-120012090020-7 и АААА-А20-120012090029-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Kuchanov S.I., Vasnev V.A. // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 1976. V. 14. № 1. P. 27.
2. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1096.
3. Penco M., Sartore L., Sciucca S.D., Landro L.D. // Int. J. Polym. Mater. 2006. V. 55. P. 1027.
4. Valieva I.A., Goikhman M.Y., Podeshvo I.V., Loretsyan N.L., Gofman I.V., Smyslov R.Y., Litvinova L.S., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 302.
5. Hu W., You Y., Tong L., Tu L., Wang Y., Wei R., Liu X. // High. Perform. Polym. 2019. V. 31. № 6. P. 686.
6. Pu Z., Zheng X., Xia J., Zhong J. // Polym. Int. 2020. V. 69. P. 604.
7. Wang F., Hickner M., Kim Y.S., Zawodzinski T.A., McGrath J.E. // J. Membr. Sci. 2002. V. 197. P. 231.
8. Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 6. P. 1673.
9. Harrison W.L., Hickner M.A., Kim Y.S., McGrath J.E. // Fuel Cells. 2005. V. 5. № 2. P. 201.
10. Wang S., He F., Weng Q., Yuan D., Chen P., Chen X., An Z. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 24772.
11. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 3. P. 243.
12. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. // Phys.-Uspekhi. 2006. V. 49. № 12. P. 1223.
13. Vorob'eva N.V., Lachinov A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 10. P. 1238.
14. Yusupov A.R., Rakhmееv R.G., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Nakaryakov A.S., Bunakov A.A. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 7. P. 1494.
15. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Galiev A.F., Kalimullina L.R., Nabiullin I.R. // JETP Lett. 2014. V. 100. № 4. P. 251.
16. Shalygina E.E., Kharlamova A.M., Makarova A.V., Kaminskaya T.P., Shalygin A.N. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. № 9. P. 1737.
17. Lezhnev S.K., Yusupov A.R., Galiev A.F., Kornilov V.M., Gadiev R.M., Lachinov A.N. // JETP Lett. 2019. V. 110. № 7. P. 447.
18. Nabiullin I.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 6. P. 1122.
19. Yusupov A.R., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Gadiev R.M., Nikitina D.V. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 3. P. 450.
20. Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmееv R.G., Gadiev R.M., Yusupov A.R., Salazkin S.N. // Meas. Tech. 2009. V. 52. № 4. P. 427.
21. Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I., Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N. // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 4. P. 402.
22. Zil'berg R.A., Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu.A., Khamitov E.M., Kornilov V.M., Maksutova E.I. // Electroanalysis. 2018. V. 30. № 4. P. 619.
23. Zil'berga R.A., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu.A., Dubrovskii D.I. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1245.
24. Salazkin S.N. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 7–8. P. 203.
25. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 3. P. 249.
26. Vinogradova S.V., Vasnev V.A. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 5. P. 487.
27. Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 4. P. 275.
28. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
29. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. М.: Химия, 1984.
30. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. // High. Perform. Polym. 2017. V. 29. № 6. P. 677.
31. Пат. 2631502 Россия. 2017.
32. Пат. 2634729 Россия. 2017.
33. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. // J. Chem. Soc. C. 1971. P. 3344.
34. Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Khalilov L.M., Meshcheryakova E.S., Ivanov S.P., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 9. P. 1282.
35. Wolfe J.F., Stille J.K. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 489.
36. Золотухин М.Г., Скурда В.Д., Сундуков В.И., Салазкин С.Н., Седова Э.А., Миндияров Х.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 378.
37. Gileva N.G., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 2. P. 174.

УДК 541.64:542.954

ОСТРОВКОВЫЙ РОСТ ПОЛИ-ХЛОР-*n*-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. А. С. Медведева^{а,*}, Д. Р. Стрельцов^{а,б}, П. В. Дмитрияков^а,
А. А. Несмелов^а, А. И. Бузин^{а,б}, С. Н. Чвалун^{а,б}

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^б Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: medvedeva.as@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 26.05.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-хлор-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках полимеризацией на поверхности из газовой фазы. Изучены зависимости эффективной толщины островкового покрытия, количества полимерных островков на единицу площади поверхности подложки и их среднего размера от степени заполнения подложки. Оценены предельная плотность полимерных островков и степень заполнения подложки, соответствующая переходу к режиму коалесценции. В рамках теории динамического скейлинга проведен анализ распределения островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”. Показано, что при малых степенях заполнения подложки, до коалесценции островков, эти распределения описываются скейлинговыми функциями, соответствующими модели реакционно-лимитируемой агрегации. Из распределений по размерам “зон захвата” полимерных островков оценен размер критического зародыша.

DOI: 10.31857/S2308113920060078

ВВЕДЕНИЕ

Поли-*n*-ксилилены (коммерческое название парилены) – линейные ароматические полимеры, синтезируемые методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. Данный метод позволяет получать однородные по толщине сплошные покрытия без использования катализаторов и растворителей [1]. Благодаря низкой газо- и влагопроницаемости поли-*n*-ксилилены применяются в качестве защитных покрытий в микроэлектронике и медицине [2]. По сравнению с незамещенным поли-*n*-ксилиленом (ППК), полихлор-*n*-ксилилен (ПХПК) обладает более высокими барьерными характеристиками (влагопроницаемость при 37°C составляет 0.0012 нг/(Па с м) для ППК и 0.0004 нг/(Па с м) для ПХПК) [1] и более высокой температурой стеклования (13°C для ППК [1] и около 84°C для ПХПК [3]). Также преимуществами ПХПК являются более высокая скорость роста покрытия при комнатной температуре и высокая предельная температура осаждения (30°C для ППК и 90°C для ПХПК) [4]. Благодаря устойчивости к воздействию агрессивных биологических сред ПХПК применяется в медицине, например при производстве защитных

покрытий для биосенсоров [5], изолирующих слоев в микроэлектромеханических системах для биомедицинских целей [6]. Вместе с тем, несмотря на большой практический интерес к тонкопленочным покрытиям на основе ППК, имеется ряд задач, которые остаются нерешенными.

Известно, что морфология поверхности тонких пленок, и, следовательно, их оптические, гидрофобные, трибологические свойства, во многом определяются начальными стадиями формирования пленки. Для неорганических (металлических, полупроводниковых, оксидных) островковых пленок опубликовано большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию кинетики их роста [7–9]. Выведены и экспериментально подтверждены скейлинговые соотношения, позволяющие из зависимости плотности островков на единицу площади поверхности подложки от потока атомов из газовой фазы, степени заполнения подложки и температуры осаждения оценить такие важные кинетические параметры, как размер критического зародыша, коэффициент диффузии адатомов (адсорбированных атомов) по подложке, энергию взаимодействия атомов в кластере, вели-

чину энергетического барьера для транспорта адатомов между слоями в случае многослойного роста и т.д. Размер критического зародыша i , измеряемый в количестве атомов или молекул, является важным параметром, определяющим процесс зародышеобразования новых островков. Островок размером i и меньше при данных величинах температуры подложки T и потока мономера из газовой фазы F может с высокой вероятностью распасться на исходные атомы или молекулы. Напротив, островки размером $i + 1$ и больше растут с большей вероятностью, чем распадаются. К настоящему времени разработаны несколько методов оценки размера критического зародыша i из экспериментальных данных по росту островковых пленок. Первый из них был предложен J.A. Venables еще в 70-х годах [10, 11]. В основе этого метода лежит анализ зависимости плотности островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} от потока мономера из газовой фазы F при постоянной температуре подложки T и степени заполнения подложки θ . Вторым методом был разработан в 90-х годах в работе [12]. Он основан на аппроксимации распределения островков по размерам некоторой общей скейлинговой функцией, вид которой определяется размером критического зародыша i . Стоит отметить, что если в первом методе для определения i необходимо синтезировать серию образцов при разных скоростях осаждения, то во втором случае, в принципе, достаточно одного образца. Оба подхода успешно использованы для анализа роста островковых пленок металлических и полупроводниковых покрытий.

Еще один подход к оценке размера критического зародыша i , активно развивающийся в последние годы, основан на анализе распределения по размерам не самих островков, а площадей их “зон захвата”. Поскольку островок растет за счет присоединения адатомов, осажденных вблизи него, естественной представляется идея разбить всю поверхность подложки так, чтобы островок оказался внутри некоторой области, из которой к нему присоединяются атомы или молекулы. При этом предполагается, что мономер, адсорбированный в “зону захвата” данного островка, с наибольшей вероятностью присоединится именно к нему. Таким образом площадь “зоны захвата” определяет скорость роста полимерного островка. Самым простым разбиением является разбиение поверхности подложки на многоугольники Вороного, связанные с центрами масс для каждого островка. Было показано, что для компактных островков такое разбиение позволяет с достаточной точностью оценить их “зоны захвата” [13]. Важно отметить, что аналитическое выражение, дающее возможность аппроксимировать распределение “зон захвата” по размерам и определить размер критического зародыша i , бы-

ло получено не только для случая диффузионно-лимитируемой агрегации, но и для случая реакционно-лимитированной агрегации. Данный подход был успешно использован для анализа роста островковых пленок на основе органических полупроводников [14, 15].

Задача описания кинетики роста органических пленок на неорганических подложках, которой в последние годы уделяется большое внимание в связи с развитием молекулярной электроники и молекулярной фотовольтаики, более сложная по сравнению с описанием роста неорганических пленок. Здесь важно то, какие из концепций, разработанных для описания роста металлических и полупроводниковых пленок, остаются верными, а какие требуют модификации в связи с большими размерами, анизотропной формой, внутренними степенями свободы существенно более сложных по своей структуре органических молекул. В частности, оказалось, что приближение диффузионно-лимитируемой агрегации (DLA), подразумевавшее мгновенное присоединение атома или молекулы к растущему островку при их контакте, в ряде случаев неприменимо — необходимо вводить в описание кинетики роста островковой пленки дополнительный энергетический параметр, определяющий вероятность присоединения, т.е. перейти от модели диффузионно-лимитируемой агрегации к модели реакционно-лимитируемой агрегации (RLA).

Рост полимерных пленок, синтезируемых из газовой фазы, также обладает рядом существенных особенностей. Важными факторами здесь являются как полимерная природа покрытия и, следовательно, ограниченное количество центров роста (адсорбированный мономер может присоединиться только к концам растущих полимерных цепей), релаксация полимерных цепей, их анизотропия, зависимость молекулярной подвижности от молекулярной массы растущей цепи, так и более высокая проницаемость полимерной пленки для мономера, особенно при температурах выше температуры стеклования полимера. В работах [16, 17] при попытке использовать скейлинговый подход [18] для анализа роста островковых поли-хлор- n -ксилиленовых покрытий авторы обнаружили ряд существенных особенностей. Скейлинговые коэффициенты для зависимостей плотности полимерных островков на единицу площади подложки и среднего радиуса островка от степени заполнения поверхности подложки отличались от значений, полученных в рамках модели DLA. Кроме того, с ростом степени заполнения подложки спектр распределения островков по размерам изменялся от мономодального, характерного для DLA режима агрегации [12, 18], к монотонно убывающему. Авторы предположили, что наблюдаемые различия можно объяснить процессами релаксации полимер-

ных цепей и образованием замкнутых полимерных петель, что снижает количество доступных для мономера концов полимерных цепей и ведет к увеличению концентрации мономера на поверхности и, следовательно, скорости нуклеации. Переход от мономодального колоколообразного распределения островков по размерам, характерного для диффузионно-лимитируемой агрегации, к монотонно убывающему в случае реакционно-лимитируемой агрегации описан в теоретической статье [19]. В данной работе обратимость присоединения адатомов к островку учтена с помощью введения энергетического барьера для присоединения, увеличение которого соответствует переходу от DLA к RLA режиму агрегации.

В нашей предыдущей работе [20], посвященной исследованию эволюции морфологии островковых пленок поли-*n*-ксилилена на кремниевых подложках при температурах осаждения 23°C и 0°C, мы также наблюдали отличия от модели диффузионно-лимитируемой агрегации, а именно увеличение концентрации островков на единицу площади поверхности подложки при повышении температуры подложки и асимметричную форму распределения островков по размерам. Эти особенности были объяснены обратимостью присоединения мономера к полимерному островку.

Цель настоящей работы – исследование методом сканирующей зондовой микроскопии островковой стадии роста поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий до формирования сплошного полимерного покрытия при фиксированной величине потока мономера F . В ней исследованы зависимости эффективной толщины покрытия d_{eff} и количества островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} от степени заполнения подложки θ . Проведен анализ эволюции среднего размера островков \bar{R} , распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Островковые покрытия формировали методом полимеризации из газовой фазы (метод Горхэма) [21] на поверхности кремниевых пластин. Очистку подложек перед нанесением ПХПК проводили по методике RCA (Radio Corporation of America) в растворе, состоящем из пяти частей воды, одной части перекиси водорода и 0.5 части нашатырного спирта [22] при температуре 75–80°C. Через 10–20 мин подложки извлекали из раствора, промывали деионизированной водой с удельной электропроводностью $\leq 10^{-4}$ См/см и содержанием общего органического углерода ≤ 500 ppb, подготовленной на установке “Millipore Milli Q”

(“Merck KGaA”, Германия), излишки воды удаляли, обдувая подложки потоком аргона.

Вакуумная установка для формирования ПХПК-покрытий состояла из зоны сублимации, зоны пиролиза и реактора осаждения, где находился держатель подложек. В процессе формирования покрытий вакуум в установке поддерживали на уровне 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. Циклический димер хлор-*n*-ксилилена дихлор-парациклофан (“Specialty Coating Systems, Inc.”, США) сублимировали при фиксированной температуре 60°C, затем его пары проходили через пиролизную зону с температурой 650°C, в которой димер распадался с образованием реакционноспособного мономера хлор-*n*-ксилилена. Мономер конденсировался на подложке, температуру которой поддерживали равной 25°C, и полимеризовался. Степень заполнения подложки θ (долю поверхности подложки, занятую полимерными островками) варьировали за счет изменения времени осаждения при постоянном потоке мономера F , задаваемом температурой сублимации циклического димера. Установка была оснащена затвором, который препятствовал загрязнению подложки низкомолекулярными продуктами, возгоняющимися в процессе разогрева пиролизной зоны, и позволял более точно регулировать время осаждения мономера при постоянном потоке.

Морфологию образцов исследовали методом АСМ на микроскопе “Multimode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker Nano Inc.”, США) в полуконтактном режиме (Tapping mode) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы RTES-PA-300 (“Bruker Nano Inc.”, США) с номинальной резонансной частотой ~ 300 кГц, силовой константой ~ 40 Н/м и радиусом кривизны зонда ~ 8 нм. Размер области сканирования составлял 2×2 мкм с разрешением 1024×1024 точек. Чтобы набрать необходимую статистику, для каждого образца было отснято несколько АСМ-изображений и проанализировано от трех до десяти тысяч полимерных островков в зависимости от времени осаждения.

Анализ АСМ-изображений проводили в программе Gwyddion [23]. Для определения эффективной толщины островкового полимерного покрытия d_{eff} для всех АСМ-изображений, полученных для данного образца, были построены гистограммы распределения по высоте. На начальных стадиях роста при малых степенях заполнения θ основной вклад вносит случайно-шероховатый рельеф подложки, а само распределение по высоте близко к нормальному. При возрастании степени заполнения распределение по высоте становится бимодальным – появляется пик, соответствующий полимерным островкам. Чтобы оценить d_{eff} , из распределения по высоте вычитали пик, соответствующий шероховатости

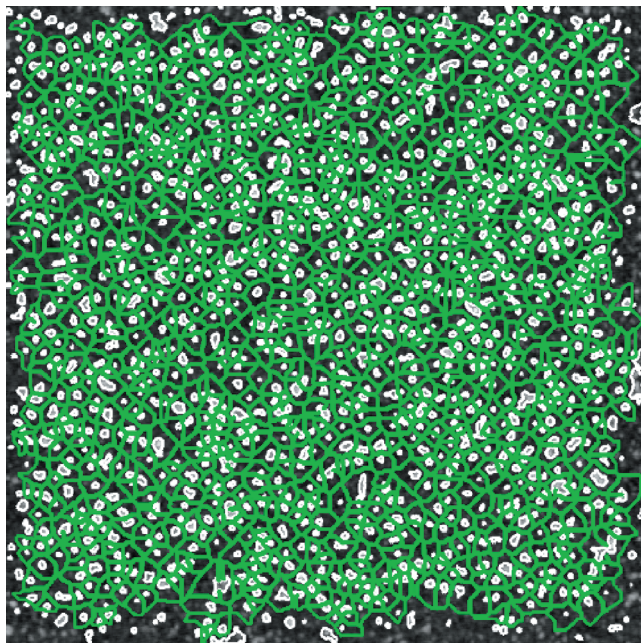


Рис. 1. АСМ-изображение островкового поли-хлор-л-ксилиленового покрытия, сформированного на кремниевой подложке, с выделенными полимерными островками. Показано разбиением изображения на многоугольники Вороного, аппроксимирующие “зоны захвата” каждого островка. Многоугольники, касающиеся границы изображения, не показаны. Размер изображения 2×2 мкм². Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

кремниевой подложки, не занятой полимером. Затем из среднего значения полученной разности вычитали величину среднего уровня подложки и умножали на степень заполнения подложки θ . Для каждого образца эффективную толщину покрытия усредняли по нескольким АСМ-изображениям.

Дальнейшую обработку изображений проводили при помощи скриптов, написанных в программной среде Matlab (The MathWorks, Inc) методом, описанным в работе [20]. Островки, касающиеся границ изображения, исключали из анализа из-за невозможности оценки их размера. Из анализа исключали также объекты площадью менее 10 пикселей, что приблизительно соответствует радиусу островка 3.5 нм. Для выделенных на изображениях островков определяли координаты их центра и эквивалентный радиус R , а также степень заполнения поверхности θ .

Для оценки размера критического зародыша i использовали два подхода. В одном из них было проанализировано распределение островков по размерам. Согласно теории динамического скейлинга роста островковых пленок, в стационарном режиме агрегации до коалесценции, когда средний размер островков \bar{R} является единственным характерным размером в системе, распределение островков по размерам A при степени заполнения

подложки θ описывается соотношением: $N_s(\theta) = \theta \bar{R}^{-2} f(u)$, где \bar{R} – средний размер островков; $u = A/\bar{A}$ – площадь островка, деленная на среднее для всех островков значение; $f(u)$ – безразмерная скейлинговая функция. В рамках модели диффузионно-лимитируемой агрегации в работе [12] показано, что функция $f(u)$ может быть аппроксимирована выражением, позволяющим вычислить размер критического зародыша i :

$$f_i(u) = C_i u^i e^{-ia_i u^{a_i}} \quad (1)$$

Здесь константы C_i и a_i связаны уравнениями

$$\frac{\Gamma(i+2)a_i}{\Gamma(i+1)a_i} = (ia_i)^{a_i} \quad (2)$$

$$C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \Gamma(i+1)a_i}, \quad (3)$$

обеспечивающими выполнение условий нормировки $\int_0^\infty f_i(u) du = \int_0^\infty f_i(u) u du = 1$.

В рамках другого подхода, который получил широкое распространение в последнее время, анализируется не распределение островков по размерам, а распределение по размерам их “зон захвата”. Для компактных островков было показано, что “зона захвата” для каждого островка может с достаточной точностью быть приближена с помощью разбиения поверхности подложки на многоугольники Вороного, связанные с центрами масс островков [13]. Многоугольником Вороного является выпуклый многоугольник, каждая точка в котором находится ближе к центру находящегося в нем островка, чем к центрам всех остальных (рис. 1).

Стоит отметить, что для одного и того же АСМ-изображения при построении распределения островков по размерам анализируется несколько большее количество объектов, чем при анализе их “зон захвата”. Это связано с тем, что “зоны захвата”, которые касаются границ изображения, должны быть исключены из анализа, в то время как соответствующие им полимерные островки, не касающиеся границ изображения, включаются в анализ распределения по размерам (рис. 1).

В работе [13] было показано, что функция распределения “зон захвата” по размерам может быть аппроксимирована обобщенным распределением Вигнера

$$P_\beta(s) = \alpha_\beta s^\beta \exp(-b_\beta s^2) \quad (4)$$

Здесь s – площадь “зоны захвата”, деленная на ее среднее значение, коэффициенты a_β и b_β зависят от параметра β , который связан с размером кри-

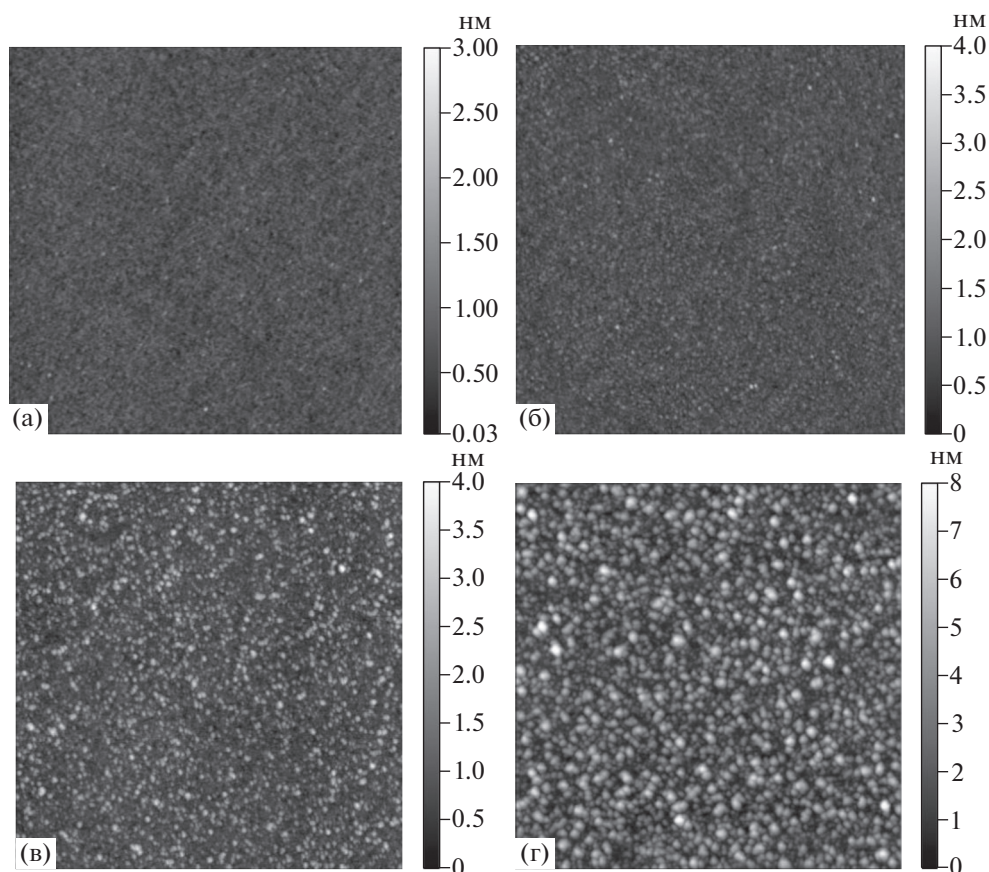


Рис. 2. АСМ-изображения островковых ПХПК-покрытий, полученных на кремниевых пластинах при различных временах осаждения мономера, температуре сублимации 60°C и температуре подложки 25°C . Время осаждения 1 (а), 3 (б), 7 (в) и 30 мин (г); эффективная толщина покрытия $d_{\text{eff}} = 0.01$ (а), 0.1 (б), 0.16 (в) и 0.8 нм (г); степень заполнения подложки $\theta = 0.02$ (а), 0.05 (б), 0.19 (в) и 0.35 (г). Размер всех изображений $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

тического зародыша i ($\beta = i + 2$ для модели DLA и $\beta = (i + 3)/2$ для модели RLA):

$$\alpha_{\beta} = 2\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{2}\right)^{\beta+1} / \Gamma\left(\frac{\beta + 1}{2}\right)^{\beta+2} \quad (5)$$

$$b_{\beta} = \left[\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{\beta + 1}{2}\right) \right]^2 \quad (6)$$

Таким образом, из функции распределения площадей “зон захвата” островков по размерам можно определить параметр β , из которого затем можно найти размер критического зародыша i в рамках как DLA, так и RLA моделей агрегации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены атомно-силовые изображения островковых пленок ПХПК со степенью заполнения поверхности от 2 до 35%.

Островки, как и в случае незамещенного ППК [20], имеют округлую форму и компактную границу. В работе [24] отмечено, что для островковых полимерных пленок, полученных осаждени-

ем из газовой фазы, характерны два класса морфологии: островки с компактной и гладкой границей и островки с фрактальной морфологией. Реализация одной из этих морфологий определяется соотношением характерных времен поверхностной диффузии адсорбированного на подложке мономера и релаксации макромолекул. Очертания островков ПХПК существенно отличаются от фрактальных, типичных для агрегации, ограниченной диффузией. К похожему выводу пришли и авторы работ [16, 17], также исследовавшие островковый рост пленок ПХПК. Они предположили, что компактная форма островков обусловлена процессами релаксации полимерных цепей и сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Скорость роста эффективной толщины пленки при температуре сублимации 60°C и температуре подложки 25°C составила около 0.03 нм/мин , что примерно на три порядка меньше, чем в работе [16], где эта величина составляла $20\text{--}30 \text{ нм/мин}$ при комнатной температуре подложки и температуре сублимации 120°C . При степенях заполне-

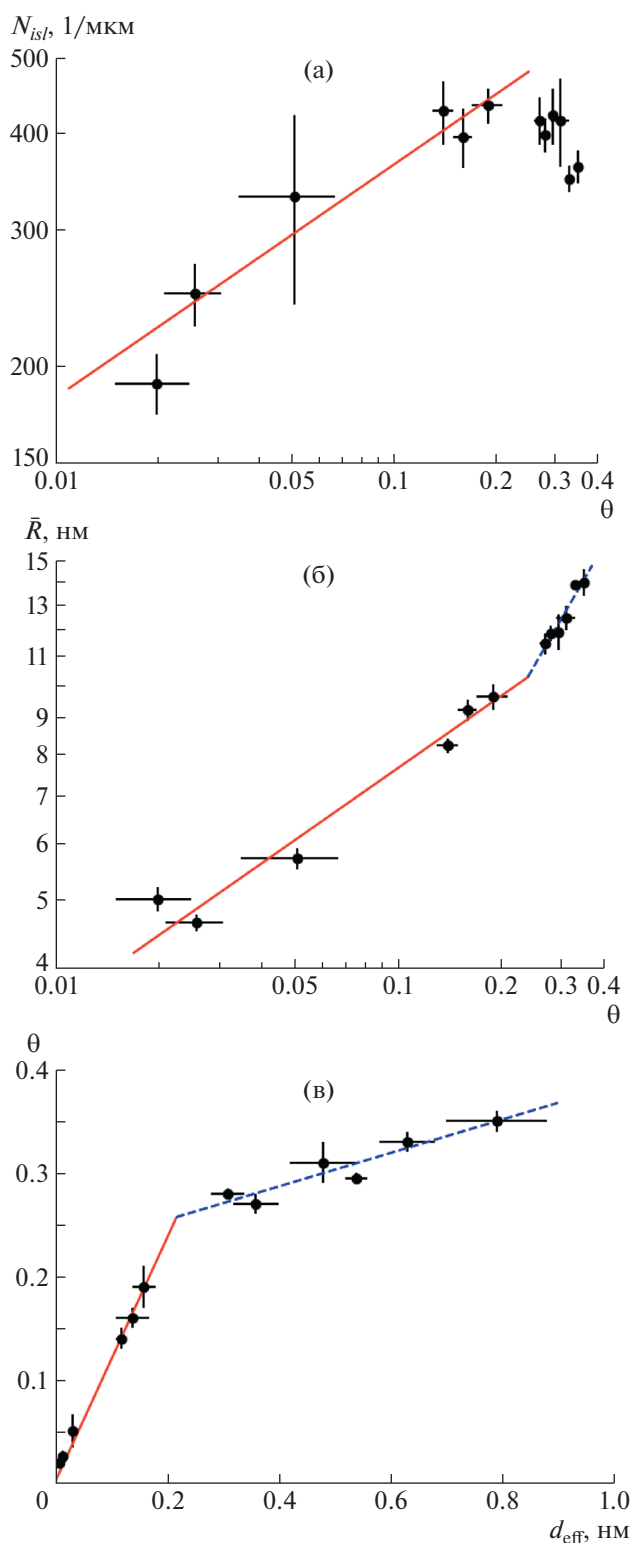


Рис. 3. Зависимости количества островков N_{isl} на один квадратный микрометр поверхности подложки (а) и среднего радиуса островка \bar{R} (б) от степени заполнения подложки θ , а также зависимости θ от эффективной толщины пленки d_{eff} (в). Точки – эксперимент, прямые – степенные (а, б) и линейные (в) аппроксимации данных. Наклон прямой 0.30 ± 0.05 (а), 0.34 ± 0.03 и 0.83 ± 0.12 (б), 1.18 ± 0.04 и 0.16 ± 0.03 1/нм (в).

ния подложки меньше $\theta_c \sim 0.25$ (начало коалесценции островков), количество островков на единицу площади подложки N_{isl} растет по степенному закону $N_{isl} \sim \theta^q$, достигая максимального значения 460 ± 60 мкм⁻² (рис. 3а). При более высоких степенях заполнения N_{isl} начинает уменьшаться. Стоит отметить, что снижение потока мономера привело не только к замедлению роста пленки по сравнению с работой [16], но и к более низкому значению θ_c (~ 0.25), тогда как в работе [16] $\theta_c \sim 0.35$ (рис. 3а). Предельная плотность островков N_{isl} составила 460 ± 60 мкм⁻², в работе [16] эта величина была равна ~ 800 мкм⁻².

В случае диффузионно-лимитируемой агрегации при постоянных величинах потока мономера F и коэффициента диффузии D в режиме стационарного роста до стадии коалесценции плотность островков N_{isl} и степень заполнения подложки θ связаны между собой скейлинговым соотношением $N_{isl} \sim \theta^q$, где $q = 1/(i + 2)$, а i – размер критического зародыша [25, 26]. Процесс присоединения мономера к островку (или к концу полимерной цепи) при этом рассматривается как необратимый с вероятностью, равной единице. Наличие энергетического барьера для присоединения к островку (переход от DLA к RLA режиму агрегации) приводит, как показано в работах [25, 27], к зависимости показателя q от величины барьера и увеличению q по сравнению с таковым в DLA режиме агрегации.

Значение $q = 0.30 \pm 0.05$ в нашем случае (рис. 3а) находится между величинами $q = 0.33$ и 0.25 , соответствующими в модели диффузионно-лимитируемой агрегации $i = 1$ и 2 . В работе [16] скейлинговый показатель q для роста островковых ПХПК-покрытий при существенно более высоком потоке мономера из газовой фазы был определен как $q = 0.23 \pm 0.04$, что близко к полученному нами значению.

На рис. 3б показана зависимость среднего радиуса островка \bar{R} от степени заполнения подложки θ . При малых степенях заполнения $\bar{R} \sim \theta^n$, где $n = 0.34 \pm 0.03$. При достижении $\theta_c \sim 0.25$ островки начинают сливаться, что проявляется в виде характерного излома на графике, и показатель степенной зависимости n в скейлинговом соотношении $\bar{R} \sim \theta^n$ возрастает до 0.83 ± 0.12 . Скейлинговые коэффициенты q и n , определяющие зависимость плотности островков и их среднего радиуса от степени заполнения подложки, связаны между собой соотношением $q + nd = 1$, где $d = 2$ для роста двумерных островков и $d = 3$ для роста трехмерных островков соответственно [28]. В нашем случае $q + 2n = 0.98 \pm 0.06$, что указывает на преимущественно двумерный рост островков до их коалесценции.

Зависимость степени заполнения подложки θ от эффективной толщины пленки приведена на рис. 3в. При достижении эффективной толщины пленки $d_{eff} \sim 0.2$ нм, что соответствует $\theta_c \sim 0.25$, зависимость θ от эффективной толщины пленки претерпевает излом — тангенс угла наклона зависимости $\theta(d_{eff})$ уменьшается в 7 раз. Это указывает на то, что скорость роста островковых пленок в вертикальном направлении начинает преобладать над скоростью роста в латеральном направлении. Аналогичный эффект описан в работе [16] и интерпретирован авторами преимущественным заполнением участков между соприкасающимися полимерными островками, т.е. переходом к трехмерному росту пленки, когда рост осуществляется главным образом не за счет диффузии адсорбированных молекул мономера по подложке, а за счет потока молекул на растущую пленку из газовой фазы.

Рассмотрим теперь распределение полимерных островков по размерам, на которое, как показано в ряде работ, основное влияние оказывает механизм агрегации [12, 19, 29]. В случае диффузионно-лимитируемой агрегации распределение островков по размерам может быть аппроксимировано с помощью уравнения (1). Скейлинговая функция распределения островков по размерам $f(s)$ симметрична, а ее максимум находится при $s = 1$ [12, 18]. В работе [27], где методом Монте-Карло моделировали влияние обратимости агрегации на вид распределения по размерам, показано, что увеличение энергетического барьера для присоединения мономера к островку (т.е. переход от режима DLA к режиму RLA) приводит к сдвигу пика распределения островков по размеру в сторону меньших размеров. Форма распределения меняется от колоколообразной к монотонно убывающей. Качественно такое изменение можно объяснить следующим образом: увеличение энергетического барьера для присоединения мономера к островку приводит к существенному замедлению скорости роста островков. С увеличением энергетического барьера повышается концентрация мономера на подложке (поток мономера из газовой фазы остается постоянным) и, как следствие, скорость зародышеобразования новых островков. Все это приводит к формированию большого количества островков малого размера.

Как видно на рис. 4а, при малых степенях заполнения подложки (до $\theta_c = 0.25$), распределение островков по размерам имеет колоколообразную форму с максимумом при $s \sim 0.3$. Смещение максимума распределения относительно значения $s = 1$, характерного для диффузионно-лимитируемой агрегации, в сторону меньших размеров островков было обнаружено и для незамещенного ППК [20]. Похожее распределение по размерам наблюдали также в работе [17] при степенях заполнения подложки до 0.12. При увеличении степе-

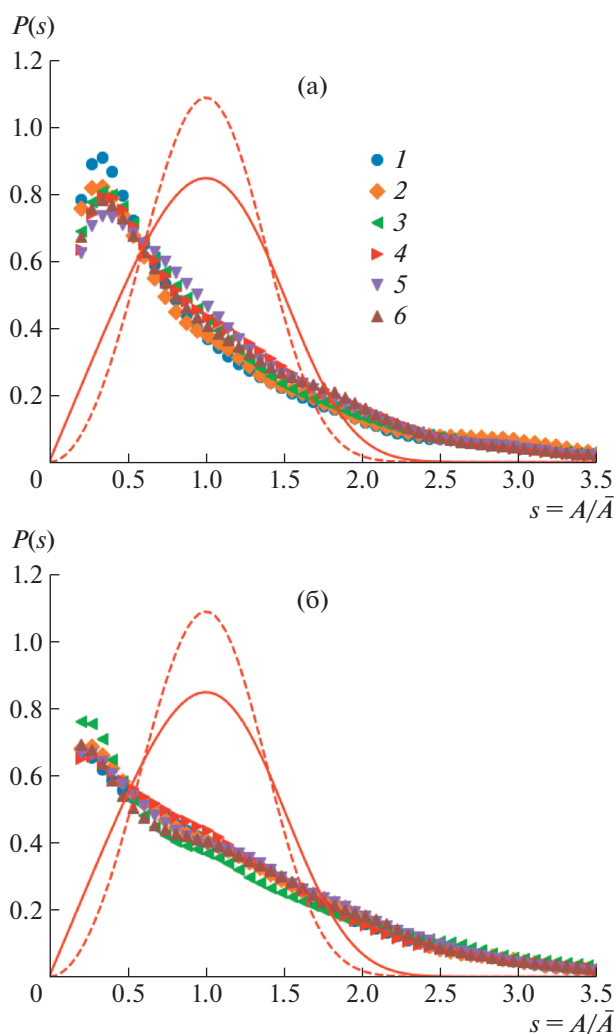


Рис. 4. Функции распределения островков по размерам $P(s)$ при степени заполнения подложки θ ниже $\theta_c = 0.25$ (а) и выше $\theta_c = 0.25$ (б). Сплошная и пунктирная линии — скейлинговая функция $f(s)$ (уравнение (1)) для значений критического размера островка $i = 1$ и 2 соответственно. а: $\theta = 2.0 \pm 0.5\%$ (1), $2.6 \pm 0.5\%$ (2), $5.1 \pm 1.6\%$ (3), $14 \pm 1\%$ (4), $16 \pm 1\%$ (5) и $19 \pm 2\%$ (6); б: $\theta = 27 \pm 1\%$ (1), $28 \pm 0.5\%$ (2), $30 \pm 0.5\%$ (3), $31 \pm 2\%$ (4), $33 \pm 1\%$ (5) и $35 \pm 1\%$ (6).

ни заполнения поверхности распределение островков по размерам в работе [17] становилось монотонно убывающим в соответствии с моделью обратимой агрегации, предложенной в работе [19].

Кроме анализа распределения островков по размерам, в последнее время в ряде работ, как экспериментальных, так и теоретических, анализируют распределение по размерам площадей “зон захвата” островков [26, 30, 31]. На рис. 5 показаны гистограммы распределения площадей “зон захвата” по размеру $P_\beta(s)$, где s — площадь “зоны захвата”, деленная на ее среднее значение, для образцов со степенью заполнения подложки θ ниже (рис. 5А) и выше (рис. 5Б) значения $\theta_c = 0.25$,

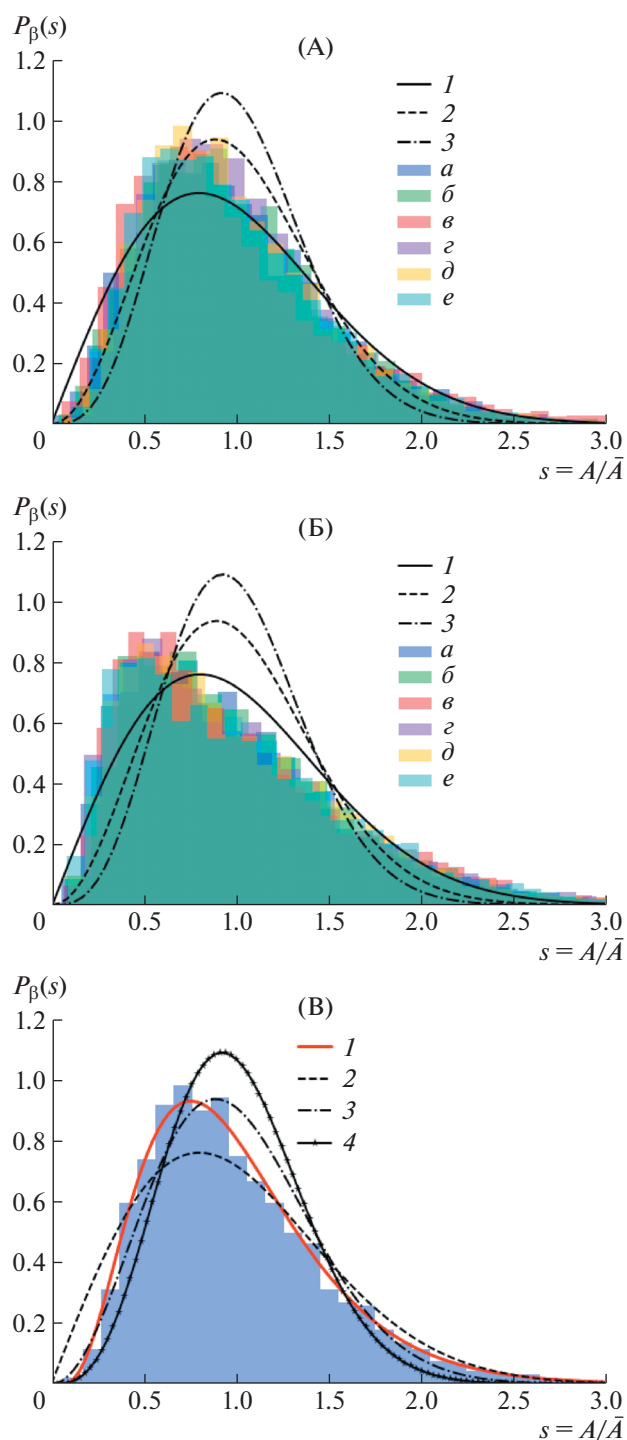


Рис. 5. Гистограммы распределения площадей “зон захвата” островков $P_\beta(s)$ по размерам для ряда степеней заполнения подложки θ ниже $\theta_c = 0.25$ (А), выше $\theta_c = 0.25$ (Б) и $\theta = 0.16$ (В). Кривые 1–3 – обобщенное распределение Вигнера (уравнение (4)) для $\beta = 1, 2$ и 3 соответственно, кривая 4 – гамма-распределение (уравнение (7)). А: $\theta = 2.0 \pm 0.5\%$ (а), $2.6 \pm 0.5\%$ (б), $5.1 \pm 1.6\%$ (в), $14 \pm 1\%$ (г), $16 \pm 1\%$ (д) и $19 \pm 2\%$ (е); Б: $\theta = 27 \pm 1\%$ (а), $28 \pm 0.5\%$ (б), $30 \pm 0.5\%$ (в), $31 \pm 2\%$ (г), $33 \pm 1\%$ (д) и $35 \pm 1\%$ (е). Коэффициент детерминации аппроксимации гистограммы R^2 для $\theta = 0.16$ составляет 0.950 (1), 0.951 (2), 0.827 (3) и 0.997 (4).

соответствующего началу коалесценции островков. Видно, что в обеих сериях в пределах статистического разброса гистограммы совпадают. Стоит отметить, что для образцов со степенью заполнения подложки ниже θ_c 0.25 максимум распределения смещен влево относительно максимума графиков обобщенного распределения Вигнера (уравнение (4)) для $\beta = 1, 2, 3$, которые также приведены на рис. 5А. Экспериментальные гистограммы наиболее близки к кривой, задаваемой обобщенным распределением Вигнера со значением $\beta = 2$, что соответствует размеру критического зародыша $i = 1$ в режиме реакционно-лимитируемой агрегации. Данная оценка совпадает с оценкой критического размера зародыша для незамещенного поли-*n*-ксилилена, полученной в нашей предыдущей работе [20], и согласуется со вторым порядком по мономеру реакции инициирования полимеризации *n*-ксилиленов, полученным на основе квантово-химических вычислений [32]. Для образцов со степенями заполнения $\theta > \theta_c$ распределение становится еще более асимметричным, а его максимум смещается влево, что можно объяснить коалесценцией островков, которая приводит к увеличению средней площади “зоны захвата” и, как следствие, к сдвигу максимума распределения в сторону меньших размеров.

Асимметричную форму распределения $P_\beta(s)$ и ее отличия от обобщенного распределения Вигнера можно объяснить обратимостью присоединения мономера к растущему полимерному островку. Так, в работе [25] было показано, что введение энергетического барьера для присоединения мономера к островку приводит к уменьшению максимума распределения $P_\beta(s)$ и сдвигу его в сторону меньших значений s . При этом распределение островков по размерам описывается не обобщенным распределением Вигнера, а гамма-распределением:

$$P_\Gamma(s) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha)} s^{\alpha-1} e^{-\alpha s} \quad (7)$$

В качестве примера на рис. 5В приведена гистограмма распределения “зон захвата” по размерам для образца со степенью заполнения подложки $\theta = 0.16$. Видно, что гамма-распределение существенно лучше аппроксимирует гистограмму, чем обобщенное распределение Вигнера.

Таким образом, можно сделать вывод, что распределения островков ПХПК по размерам и распределения их зон захвата не могут быть полностью описаны в рамках классических моделей на основе диффузионно-лимитируемой агрегации, но могут быть объяснены обратимостью присоединения мономера к растущему полимерному островку, которая обусловлена полимерной природой формируемых островковых покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-хлор-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках методом полимеризации на поверхности из газовой фазы при температуре осаждения 25°C и фиксированной величине потока мономера. Изучены зависимости эффективной толщины островкового покрытия, количества полимерных островков на единицу площади поверхности подложки и их среднего размера от степени заполнения подложки. Сделаны оценки максимальной плотности полимерных островков ($N_{isl} = 460 \pm 60 \text{ мкм}^{-2}$) и степени заполнения подложки, соответствующей переходу к режиму коалесценции ($\theta_c = 0.25$). Определены скейлинговые коэффициенты, связывающие количество островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} , их средний радиус \bar{R} и степень заполнения подложки θ ($N_{isl} \sim \theta^q$, $q = 0.30 \pm 0.05$; $\bar{R} \sim \theta^n$, $n = 0.34 \pm 0.03$) при степенях заполнения подложки $\theta < \theta_c$.

Также в работе проанализирована эволюция распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”. Показано, что при малых степенях заполнения подложки распределения островков по размерам описываются с помощью одной и той же скейлинговой функции, однако при степенях заполнения подложки, соответствующих переходу к режиму коалесценции, данные скейлинговые соотношения нарушаются. Распределения островков и их “зон захвата” по размерам отличаются от теоретических распределений, соответствующих моделям агрегации, ограниченной диффузией, а их характерный вид указывает на возможное существенное влияние обратимости присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку на процесс роста островковых поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий. Из распределений по размерам “зон захвата” полимерных островков сделана оценка размера критического зародыша в рамках модели реакционно-лимитируемой агрегации; размер критического зародыша $i = 1$.

Измерения методом АСМ выполнены на оборудовании Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-33-00600 и 18-00-00427).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beach W.F.* // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 2000. P. 587.
2. CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices / Ed. by K. K. Gleason. New York: Wiley, 2015.

3. *Kahouli A., Jomni F., Sylvestre A., Yangui B., Legrand J.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 50. P.505302.
4. *Kramer P., Sharma A.K., Hennecke E.E., Yasuda H.* // J. Polym. Sci. A-1. 1984. V. 22. № 2. P. 475.
5. *Wright D., Rajalingam B., Selvarasah S., Dokmeci M.R., Khademhossein A.* // Lab on Chip. 2007. V. 7. № 10. P. 1272.
6. *Meng E., Tai Y.-C.* // 18 IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems. 2005. P. 568.
7. *Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C.* // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 1.
8. *Amar J.G., Family F.* // Thin Solid Films. 1996. V. 272. P. 208.
9. *Blackman J.A.* // Phys. A Stat. Mech. its Appl. 1995. V. 220. № 1–2. P. 85.
10. *Venables J.A.* // Philos. Mag. 1973. V. 27. № 3. P. 697.
11. *Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M.* // Surface Mobilities on Solid Materials. Boston: Springer, 1984. P. 399.
12. *Amar J.G., Family F.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 11. P. 2066.
13. *Pimpinelli A., Tumbek L., Winkler A.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 6. P. 67.
14. *Brinkmann M., Graff S., Biscarini F.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165430.
15. *Lorbek S., Hlawacek G., Teichert C.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2011. V. 55. № 2. P. 55.
16. *Lee I.J., Yun M., Lee S.M., Kim J.Y.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 11. P. 115427.
17. *Lee I.J., Yun M.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 12. P. 5450.
18. *Amar J.G., Family F., Lam P.M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 12. P. 8781.
19. *Albia J.R., Albao M.A.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. № 4. P. 042802.
20. *Mitko A.S., Streltsov D.R., Dmitryakov P.V., Nesmelov A.A., Buzin A.I., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 555.
21. *Gorham W.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1966. V. 4. P. 3027.
22. Silicon Wafer Cleaning Technology / Ed. by K.A. Reinhardt, W. Kern. New York: William Andrew, 2008. P. 24. <http://gwyddion.net>
23. <http://gwyddion.net>
24. *Choukourov A., Melnichuk I., Gordeev I., Nikitin D., Tafiichuk R., Pleskunov P., Hanuš J., Houška J., Kretková T., Dopita M.* // Prog. Org. Coatings. 2020. V. 143. P. 105630.
25. *González D.L., Pimpinelli A., Einstein T.L.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. P. 012804.
26. *Han Y., Gaudry É., Oliveira T.J., Evans J.W.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 21. P. 211904.
27. *González D.L., Camargo M., Sánchez J.A.* // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. № 5. P. 052802.
28. *Zuo J.K., Wendelken J.F.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 17. P. 2227.
29. *Albia J.R., Albao M.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 2015. V. 33. № 2. P. 021404.
30. *Einstein T.L., Pimpinelli A., Luis González D.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 67.
31. *Einstein T.L., Pimpinelli A., González D.L., Morales-Ci-fuentes J.R.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 640. № 1. P. 012024.
32. *Smalara K., Giełdoń A., Bobrowski M., Rybicki J., Czaplewski C.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 12. P. 4296.

УДК 541.64:547(495+587.1)

КОВАЛЕНТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИМ ОЛИГОМЕРОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СТОЙКОСТИ К ДЕЙСТВИЮ ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

© 2021 г. Е. С. Жаворонок^{a,*}, И. П. Седишев^a, М. С. Меркулова^{a,b},
О. Я. Урюпина^b, И. Н. Сенчихин^b

^a МИРЭА – Российский технологический университет. Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 29.06.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Работа посвящена модификации эпоксиаминных систем новыми реакционноспособными соединениями – солями олигогексаметиленгуанидинов. Из промышленно выпускаемого гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина выделены и охарактеризованы его гидросалицилат, гидро-5-сульфосалицилат и гидро-4-аминосалицилат. При получении солей основная макромолекулярная цепь олигогексаметиленгуанидина практически не затронута. Предложена схема ковалентного введения модификатора в эпоксиаминную сетку, заключающаяся в предварительном синтезировании аддукта эпоксидного олигомера и соли олигогексаметиленгуанидина, с последующим его отверждением олигоамином. Определены условия, при которых образуются несшитые вязкотекучие аддукты, хорошо совмещающиеся с эпоксидным олигомером и отвердителем. На основе этих аддуктов изготовлены отвержденные эластичные пленки, из которых наиболее выраженную активность по отношению к модельным микроорганизмам *Mycobacterium smegmatis* проявляют образцы, модифицированные гидро-4-аминосалицилатом олигогексаметиленгуанидина. Такие материалы перспективны в качестве основы покрытий с биоцидным действием.

DOI: 10.31857/S2308113920060133

ВВЕДЕНИЕ

Модификация эпоксидных композиций представляется одним из основных способов улучшения их свойств [1–5]. Ранее было показано [6, 7], что перспективными реакционноспособными модификаторами эпоксиаминных систем являются соли олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ) и органических кислот. Они более гидрофобны, чем промышленно выпускаемый гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина, и, вследствие этого, лучше растворимы в эпоксидных олигомерах. В свою очередь, улучшение растворимости позволяет снизить температуру начала реакции между эпоксидными олигомерами и ОГМГ, а также проводить ее в более мягких условиях, получая гомогенные растворы. Путем отверждения таких растворов алифатическим амином были сформированы однородные покрытия, поверхность которых подавляет дыхательную активность как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов [7].

Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена расширению ассортимента солей ОГМГ для модификации эпоксидных олигомеров с целью создания эпоксиаминных покрытий, обладающих выраженной биоцидной активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

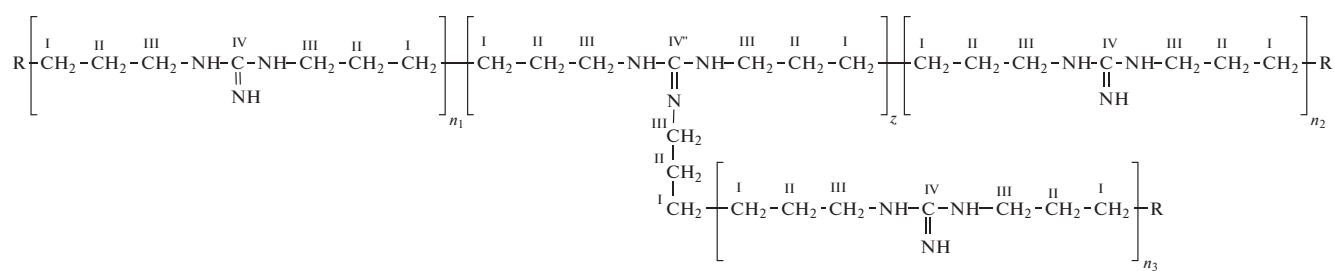
Базовыми объектами исследования выступали диановый эпоксидный олигомер Epikote 828 (“Hexion”, США) и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 (“Hunstman”, США), структурные формулы и основные свойства которых приведены в работе [7]. Перед выполнением экспериментов диановый эпоксидный олигомер выдерживали в течение 3 ч при 60°C для удаления кристаллитов. Соли ОГМГ и органических кислот, использованные в работе, синтезировали из промышленно выпускаемого гидрохлорида ОГМГ (“Фарма-Покров”, Россия) со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 951$ и средним числом

Таблица 1. Загрузка реагентов и выход продукта при синтезе органических солей ОГМГ

Параметры	Синтезируемая соль ОГМГ		
	Гидро-салицилат	Гидро-5-сульфосалицилат	Гидро-4-аминосалицилат
Загрузка компонентов для приготовления водного раствора ОГМГ-Гх			
Загрузка ОГМГ-Гх, г (экв)	152.4 (0.842)	152.4 (0.842)	152.4 (0.842)
Вода, мл	150	150	150
Загрузка компонентов для приготовления водного раствора соли органической кислоты			
Органическая кислота	Салициловая	5-Сульфосалициловая	4-Аминосалициловая
Загрузка кислоты, г (моль)	116.2 (0.842)	183.7 (0.842)	128.9 (0.842)
Вода, мл	250	250	250
Загрузка КОН, г (моль)	47.1 (0.842)	47.1 (0.842)	47.1 (0.842)
Общий объем этанола, мл	750	850	800
Выход органической соли ОГМГ, г (%)	199.2 (90.9)	276.8 (92.4)	223.9 (90.6)

разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль (определено по методике [8]). ОГМГ-гидрохлорид (ОГМГ-Гх)

представляет собой слаборазветвленный продукт поликонденсации гуанидина и гексаметилендиамина:



где R ≡ $\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II}' \quad \text{III}' \\ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{IV} \\ \text{NH} \cdot \text{HA} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II} \quad \text{III} \quad \text{IV} \\ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \cdot \text{HA} \end{array}$; HA ≡ HCl

(римские цифры над атомами соответствуют условным обозначениям в расшифровках ЯМР-спектров раздела Результаты и их обсуждение).

Синтез органических солей ОГМГ (гидросалицилата, гидросульфосалицилата или гидро-4-аминосалицилата) вели из водного раствора ОГМГ-гидрохлорида и водорастворимой соли соответствующей органической кислоты. Загрузки компонентов для синтеза представлены в табл. 1. В соответствии с ними делали водный раствор ОГМГ-гидрохлорида и водный раствор калиевой соли органической кислоты. Раствор калиевой соли кислоты готовили из соответствующей кислоты и воды при добавлении небольшими порциями гидроксида калия и охлаждении раствора. Полученный раствор калиевой соли органической кислоты прибавляли из капельной воронки к раствору ОГМГ-гидрохлорида при интенсивном перемешивании. При внесении около половины раствора соли органической кислоты обра-

зовывалась вязкая масса, затрудняющая перемешивание. Далее к полученной смеси при нагревании ~85–90°C добавляли порциями по 50–100 мл этанола до полного растворения гидросалицилата, гидросульфосалицилата или гидроаминосалицилата ОГМГ. Затем смесь охлаждали и оставляли на ночь для полного отделения продукта. Маточник сливали, а олигомер сушили под вакуумом и измельчали. Высушенные продукты представляли собой желтоватые стекловидные порошки, интенсивность окраски которых зависела от степени измельчения.

Синтез аддуктов солей ОГМГ с эпоксидным олигомером вели в среде диметилсульфида. Для этого соль ОГМГ растворяли в ДМСО квалификации х.ч. с получением 50 мас. % раствора. Затем данный раствор смешивали с эпоксидным олигомером и проводили исследования методами ИК-спектроскопии или дифференциальной сканирующей калориметрии. Для получения модифицированных эпоксиаминных пленок смесь эпоксидного олигомера с раствором ОГМГ выдерживали при 22 ± 2°C в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой в течение заданного времени.

Смеси для получения модифицированных эпоксиаминных пленок готовили на основе эпоксидного олигомера и(или) его аддукта с ОГМГ со стехиометрическим количеством отвердителя в расчете на остаточное содержание эпоксидных групп. Отверждение выполняли при постоянной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение суток.

Исследования осуществляли методами спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК-фурье-спектроскопии и ДСК, а также определяли биологическую активность пленок, содержащих соли ОГМГ, по отношению к микобактериям.

Спектры ЯМР ^1H растворов органических солей ОГМГ в ДМСО- d_6 регистрировали на ЯМР-фурье-спектрометре “DPX-300” (“Bruker”, Германия) со сверхпроводящим магнитом, рабочая частота 300 МГц. Спектры ЯМР ^{13}C растворов органических солей ОГМГ в метаноле- d_4 или дейтерированной трифторуксусной кислоте регистрировали на рабочей частоте 70 МГц тем же спектрометром. С целью количественного анализа состава образцов ОГМГ их спектры получали в режиме Inverse Gate, при котором происходит полное широкополосное подавление взаимодействия ядер ^{13}C с протонами и отсутствует ядерный эффект Оверхаузера. Для предотвращения релаксационных эффектов задавали задержку между импульсами 1.8 с. Число сканирований составляло 3199. При анализе спектров химические сдвиги сигналов приводили относительно внутреннего стандарта – метанола- d_4 , диметилсульфоксида- d_6 или CF_3COOD .

ИК-спектры измеряли в режиме пропускания на фурье-спектрометре “Nicolet 6700” (“Thermo Fisher”, США) с разрешением 2 см^{-1} и усреднением 128 сканирований в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Для этого из образцов формировали пленки на окнах из КВг.

Исследования солей ОГМГ, их аддуктов с эпоксидным олигомером и отвержденных систем методом ДСК проводили на приборе “DSC Q-100” (“TA Instruments”, США) в динамическом режиме при $\omega^+ = 10\text{ К/мин}$ в закрытых алюминиевых тиглях в атмосфере аргона.

Пленки на биологическую активность изучали по отношению к *Mycobacterium smegmatis* (“ATCC 607”), представляющих собой непатогенные микроорганизмы, сходные по структуре клеточной оболочки с *Mycobacterium tuberculosis* [9, 10]. Штамм *M. smegmatis* (“ATCC 607”) преимущественно выращивали в соответствии с инструкцией “American Type Culture Collection” [11]. Для приготовления инокулята тест-микроорганизмы выращивали в течение 48 ч на жидкой среде Сабуро (Кс8) при 27°C . Затем переносили выращенные бактерии в колбу Эрленмейера, содер-

жащую 100 мл питательной среды Кс9 и 50 г стеклянных шариков, и выдерживали при $25\text{--}27^\circ\text{C}$ в течение 5 суток при постоянном перемешивании. Далее помещали в стерильную пробирку 1.0 мл суспензии тест-микроорганизмов и исследуемый образец (эпоксиаминные пленки, модифицированные ОГМГ) размером $10 \times 10\text{ мм}$ при температуре 27°C . Биологическую активность определяли как степень дезактивации живых клеток тест-микроорганизма в суспензии с модифицированным образцом, по отношению к контрольному образцу. Контролем служили суспензии тест-микроорганизма, содержащие образцы эпоксиаминной пленки того же размера без ОГМГ. Приведенная методика основана на методе разбавлений в среде Сабуро [12], но отличается от нее тем, что образцом является пленка с антимикробным компонентом, а не его раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные из гидрохлорида ОГМГ гидросалицилат, гидро-4-аминосалицилат и гидро-5-сульфосалицилат были очищены и охарактеризованы методом ЯМР. Типичные спектры ЯМР ^1H исходного гидрохлорида ОГМГ (ОГМГ-Гх) и гидросалицилата ОГМГ (ОГМГ-Гс) с расшифровкой приведены в работе [7], а спектры ЯМР ^1H гидро-5-сульфосалицилата ОГМГ (ОГМГ-Гсс) и гидро-4-аминосалицилата ОГМГ (ОГМГ-Гас) представлены на рис. 1 и 2. На спектре ЯМР ^1H ОГМГ-Гсс (300 МГц, ДМСО- d_6) (рис. 1) зарегистрированы следующие пики (δ , м.д., J, Гц): 1.28 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{I}$); 1.44 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{II}$); 3.11 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{III}$); 6.68 (1H, д, Ar 4, $J^3 = 8.4$); 7.50 (1H, д, Ar 3, $J^3 = 8.4 + 4\text{H}$, уш.с, NH); 7.89 (>1H, уш.с, OH); 8.08 (1H, с, Ar 6); 15.07 (1H, уш.с, 2OH). По соотношению интегральных интенсивностей разрешенных сигналов алифатических (1.28 и 1.44 м.д., 8H) и ароматических (6.68 м.д., 1H) протонов рассчитана степень замещения на 5-сульфосалицилат в ОГМГ-Гсс, которая составляет не менее 89.7%. При учете всех ароматических протонов, что уменьшает ошибку измерения, но требует вычета гуанидиновых NH (сигналы 15.07 м.д. + (от 8.08 до 6.66 м.д.) – 4H гуанидиновых NH, которые определяются как половина алифатических (1.28 и 1.44 м.д., 8H)), степень замещения на 5-сульфосалицилат в ОГМГ-Гсс составляет не менее 92.4%, и это представляется более точным.

На спектре ЯМР ^1H ОГМГ-Гас (300 МГц, ДМСО- d_6) рис. 2 зарегистрированы следующие пики (δ , м.д., J, Гц): 1.30 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{I}$); 1.47 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{II}$); 3.09 (4H, уш.с, $\text{CH}_2 - \text{III}$); 5.22 (2H, с, ArNH); 5.84 (1H, с, Ar 3); 5.90 (1H, д, Ar 5, $J^3 = 8.4$); 7.36 (1H, д, Ar 6, $J^3 = 8.3$); 7.87 (>2H, уш.с, гуанидин NH); 8.72 (1H, уш.с, COOH); 14.65

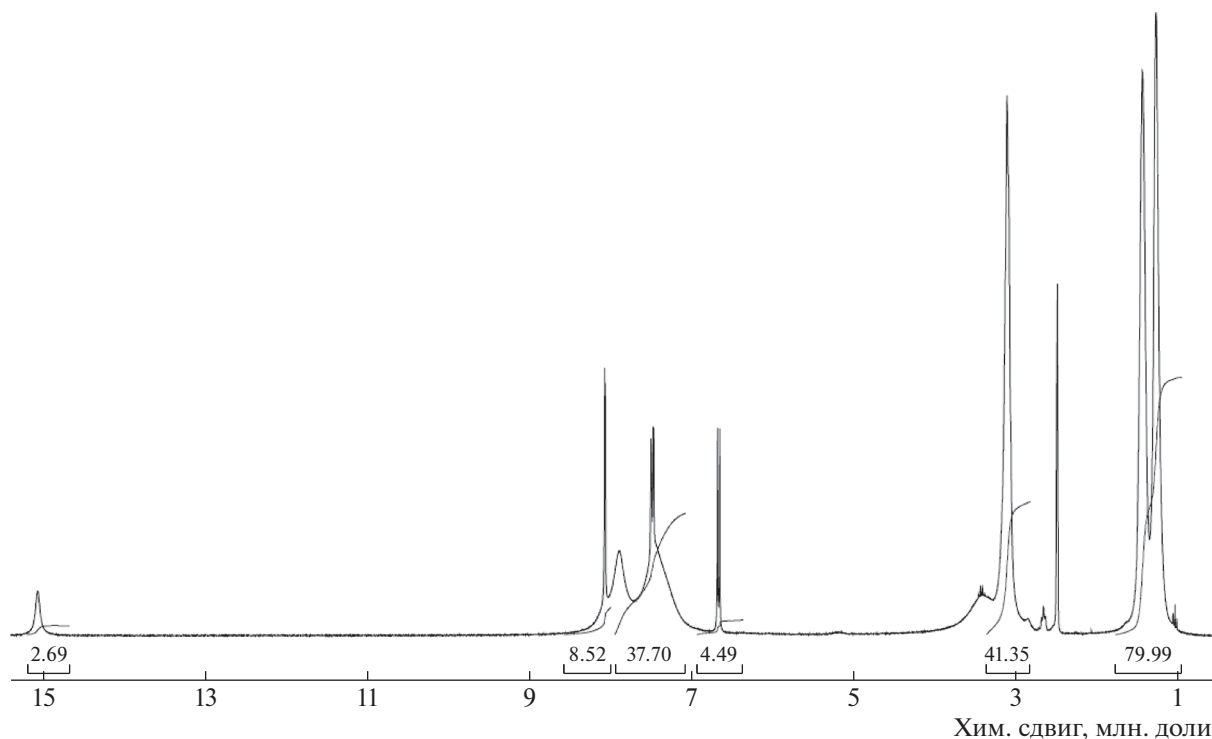


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H синтезированного гидросульфосалицилата ОГМГ в DMSO-d_6 .

(1H, с, ArOH). По соотношению интегральных интенсивностей разрешенных сигналов алифатических (1.30 и 1.47 м.д., 8H) к ароматическим (5.22, 5.84 и 5.90 м.д., 4H) протонам рассчитана степень замещения на аминсалицилат в ОГМГ-Гас, которая составляет не менее 98.1%.

Типичные спектры ЯМР ^{13}C исходного ОГМГ-Гх и синтезированного из него ОГМГ-Гс приведены в работе [7], ОГМГ-Гсс и ОГМГ-Гас показаны на рис. 3 и 4 соответственно. На спектре ЯМР ^{13}C ОГМГ-Гсс (70 МГц, CF_3COOD) зарегистрированы следующие пики (δ , м.д.): 25.74 (2C, CH_2 – I); 26.78 (CH_2 – II'); 28.02 (2C, CH_2 – II); 40.96 (CH_2 – III'); 41.59 (2C, CH_2 – III); 111.31 (1C, Ar 4); 118.49 (1C, Ar 5); 129.57 (1C, Ar 3); 130.09 (1C, Ar 6); 134.12 (1C, Ar 1); 154.38, 155.58, 156.56 (1C, гуанидин, IV'', IV', IV); 163.83 (1C, Ar 2); 172.86 (1C, ArCOOH). По соотношению интегральных интенсивностей сигналов алифатических (27.38–42.50 м.д., 6C) к ароматическим (111.31–172.41 м.д., 7C) атомам углерода рассчитана степень замещения на салицилат в ОГМГ-Гсс, которая составляет не менее 97.4%.

На спектре ЯМР ^{13}C ОГМГ-Гас (70 МГц, метанол- d_4) зарегистрированы следующие пики (δ , м.д.): 27.36 (2C, CH_2 – I); 28.64 (CH_2 – II'); 29.84 (2C, CH_2 – II); 40.78 (CH_2 – III'); 42.57 (2C, CH_2 – III); 101.62 (1C, Ar 4); 107.22 (1C, Ar 5); 109.72 (1C, Ar 3); 132.87 (1C, Ar 6); 154.35 (1C, Ar 1); 155.66, 157.47,

158.79 (1C, гуанидин, IV'', IV', IV); 177.26 (1C, Ar 2); 180.60 (1C, ArCOOH). По соотношению интегральных интенсивностей сигналов алифатических (27.36–42.57 м.д., 6C) к ароматическим (101.62–180.60 м.д., 7C) атомам углерода рассчитана степень замещения на аминсалицилат в ОГМГ-Гас, которая составляет не менее 95.1%.

По методике [8], разработанной ранее с участием авторов этой статьи, для образцов синтезированных солей ОГМГ с органическими кислотами на основании данных спектров ЯМР ^{13}C были определены среднечисловая молекулярная масса M_n , содержание концевых гуанидиновых ([гуанидин]_{конц}) и гексаметилендиаминовых ([ГМДА]_{конц}) остатков, а также среднее количество разветвлений на молекулу ОГМГ (z). Результаты расчетов представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что молекулярная масса полученных солей несколько выше, чем молекулярная масса исходного ОГМГ-Гх. Однако, судя по тому, что концентрация концевых групп и среднее число разветвлений на молекулу остаются примерно постоянными, а также учитывая мягкие условия синтеза, можно считать, что возрастание M_n происходит за счет потери низкомолекулярных фракций при очистке синтезированного образца путем переосаждения его в водно-этанольной смеси.

Ранее [7] методом ДСК было установлено, что химическое взаимодействие между органически-

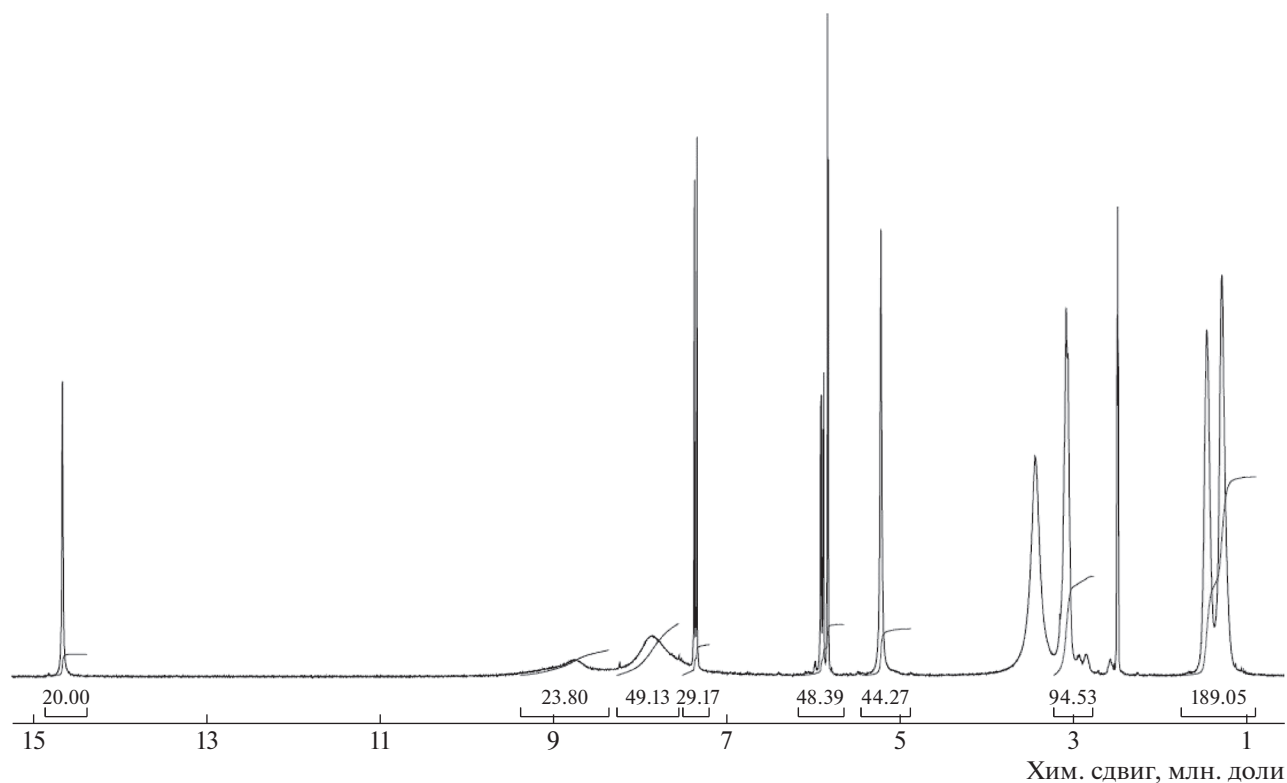
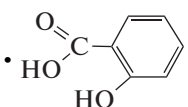
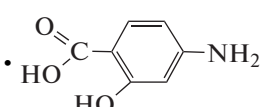
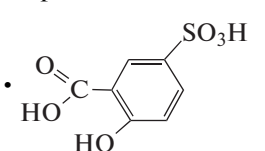


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H синтезированного гидроаминосалицилата ОГМГ в DMSO-d_6 .

ми солями ОГМГ и эпоксидными олигомерами начинается при более низких значениях температуры, чем химическое взаимодействие эпоксидных олигомеров с гидрохлоридом ОГМГ. Исходя

из этого, модификацию эпоксидного олигомера целесообразно проводить путем его предварительного взаимодействия с органической солью ОГМГ, с последующим отверждением получен-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов солей ОГМГ

• НА остаток кислоты	M_n	[Гуанидин] _{конц.} , мас. %	[ГМДА] _{конц.} , мас. %	ζ , экв/моль
• HCl Гидрохлорид	951	1.90	0.57	0.47
 • HO-C(=O)-C ₆ H ₄ -OH Гидросалицилат	1298	2.14	0.35	0.49
 • HO-C(=O)-C ₆ H ₃ (OH)-NH ₂ Гидро-4-аминосалицилат	1103	1.95	0.51	0.48
 • HO-C(=O)-C ₆ H ₃ (OH)-SO ₃ H Гидро-5-сульфосалицилат	1345	2.47	0.18	0.61

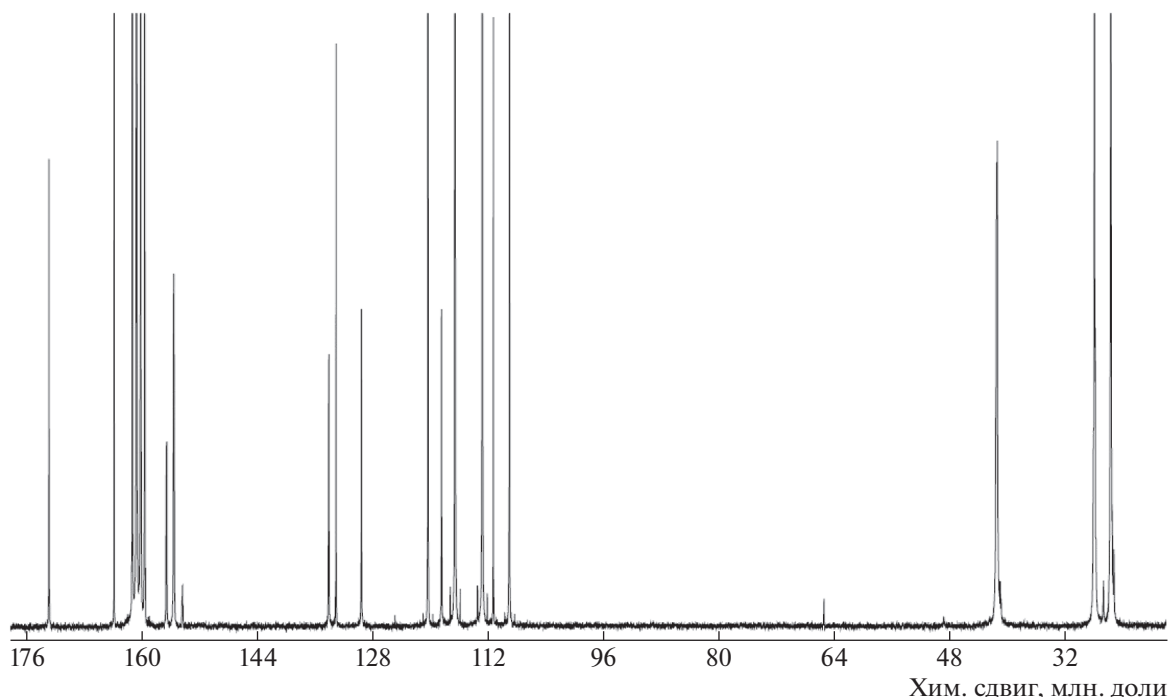


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C синтезированного гидросульфосалицилата ОГМГ в CF_3COOD .

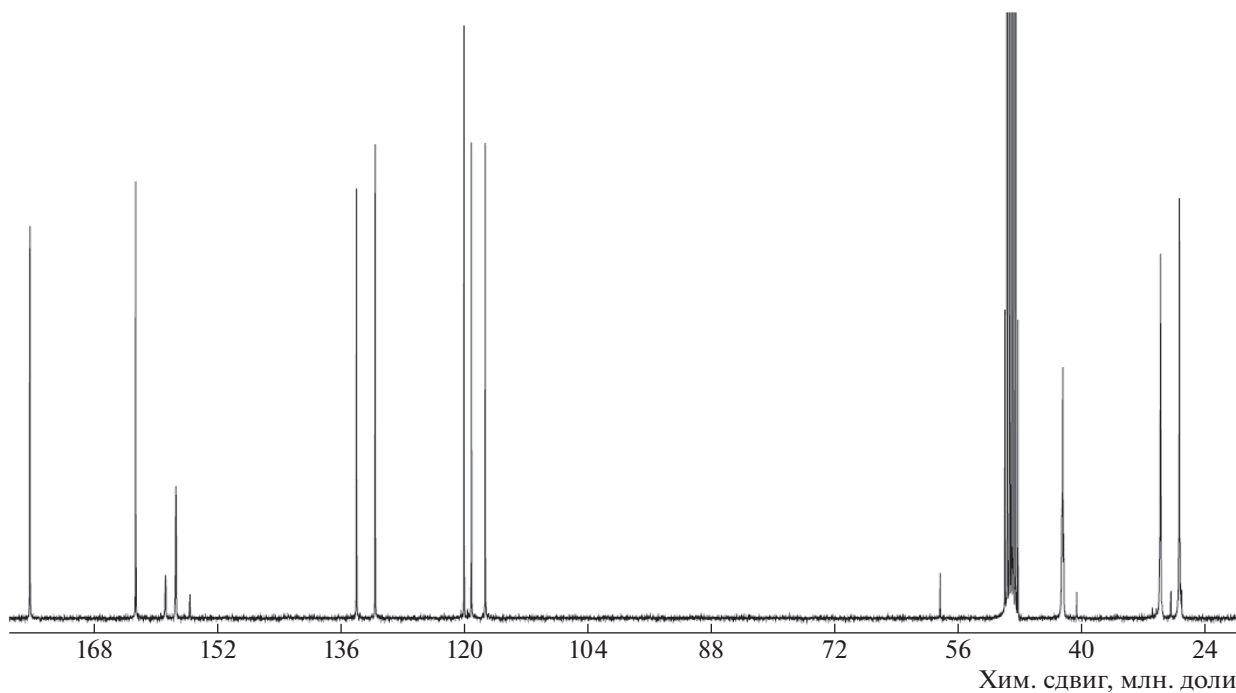


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C синтезированного гидроаминосалицилата ОГМГ в метаноле- d_4 .

ного аддукта амином. В рамках работы [7] показано, что синтезированный ОГМГ-Гс лучше растворим в эпоксидном олигомере, однако для введения достаточного количества фрагментов ОГМГ в общую эпоксиминовую сетку следует по-

лучать аддукты в среде растворителя — диметилсульфоксида.

Важной характеристикой, определяющей склонность системы к гелеобразованию при модифика-

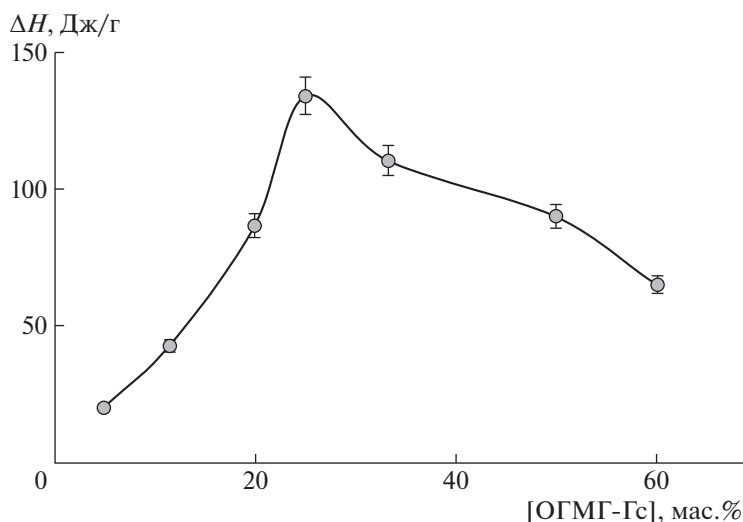


Рис. 5. Зависимость общей теплоты реакции от содержания ОГМГ-Гс в его смеси с Epikote 828.

ции, является средняя функциональность солей ОГМГ в реакциях с эпоксидным олигомером. Оценить этот показатель можно исходя из стехиометрического соотношения ОГМГ: эпоксидный олигомер, с учетом того факта, что для Epikote 828 $f_3 = 1.99$ [13]. В свою очередь, экспериментально установить это соотношение можно из данных ДСК по наибольшему тепловому эффекту, соответствующему стехиометрическому составу. Такой подход описан, например, в работе [14]. Зависимость теплового эффекта реакции между ОГМГ и эпоксидным олигомером от соотношения этих компонентов на примере ОГМГ-Гс представлена на рис. 5. Видно, что стехиометрическое соотношение Epikote 828 : ОГМГ-Гс = 75 : 25 мас. % Учитывая эпоксиэквивалентную массу $M_3 = M_n/f_{3п}$, равную 188.9, это соотношение олигомеров соответствует средней эквивалентной массе ОГМГ в реакции с эпоксидным олигомером $M_{экр} = 62.7$ г/экв. Учитывая, что для ОГМГ-Гс $M_n = 1298$ (табл. 2), можно оценить его среднюю функциональность как $f_{ОГМГ-Гс} = M_n/M_{экр} = 20.7$.

Напротив, исходя из структурной формулы ОГМГ и его молекулярно-массовых характеристик (табл. 2), можно оценить среднюю функциональность этого олигомера по конкретным реакционноспособным группам (табл. 3).

Учитывая заведомо более высокую реакционную способность концевых групп $-NH_2$ по сравнению с остальными, можно считать, что реакция эпоксидных групп эпоксидного олигомера протекает, прежде всего, с их участием. Однако значение общей экспериментально определенной функциональности ОГМГ в реакции с эпоксидным олигомером (20.7) указывает на высокую ве-

роятность реакции как по $-NH-$ фрагментам цепи, так и, по-видимому, по $-C=NH$.

Контроль протекания химического взаимодействия между эпоксидным олигомером и ОГМГ был проведен методом ИК-спектроскопии. Типичные ИК-фурье-спектры реагирующих растворов эпоксидного олигомера с ОГМГ в ДМСО представлены на рис. 6. Анализ спектров также позволяет сделать вывод об участии в химическом процессе групп $-N-N$ (валентные колебания в области $3200-3400$ cm^{-1}) и $-C=NH$ (полоса 1682 cm^{-1}). К сожалению, ИК-спектроскопия в представленном варианте не позволяет разделить вклад групп $-NH_2$, $-NH-$ и $-C=NH$ в обозначенные полосы и, таким образом, раздельно оценивать изменение концентрации этих групп при протекании химического процесса. Вместе с тем, ценную информацию о скорости химического процесса может дать хорошо разрешенная полоса поглощения эпоксидного цикла (деформационные колебания) при 960 cm^{-1} (рис. 6, вставка). По изменению интенсивности этой полосы относи-

Таблица 3. Средняя функциональность образца ОГМГ-гидросалицилата по реакционноспособным группам

Группа	f
$-NH_2$ концевая от ГМДА	0.08
$-NH_2$ концевая от гуанидина	0.28
$-NH-$ в неразветвленных звеньях	16.62
$-NH-$ в разветвленных звеньях	0.98
$-C=NH$ в разветвленных звеньях	8.34

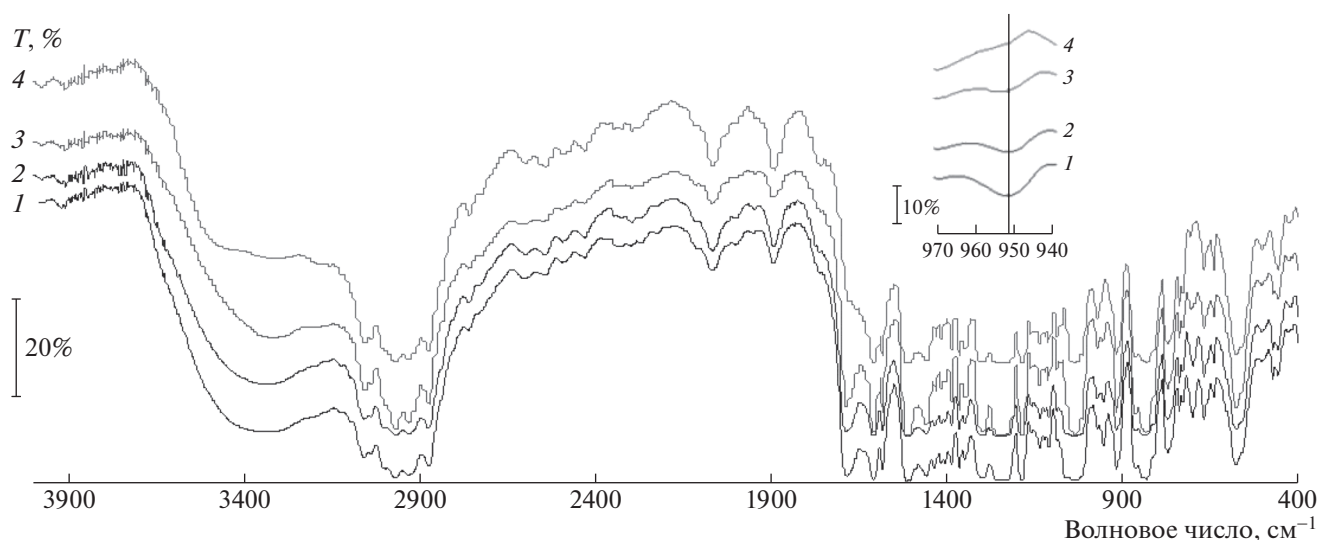


Рис. 6. ИК-фурье-спектры реакционной смеси Ерикоте 828 : ОГМГ-Гс : ДМСО = 2 : 1 : 1 мас. доли при 25°C; на вставке – фрагмент ИК-фурье-спектров этой смеси. Время реакции 13 (1), 84 (2), 133 (3) и 1440 мин (4).

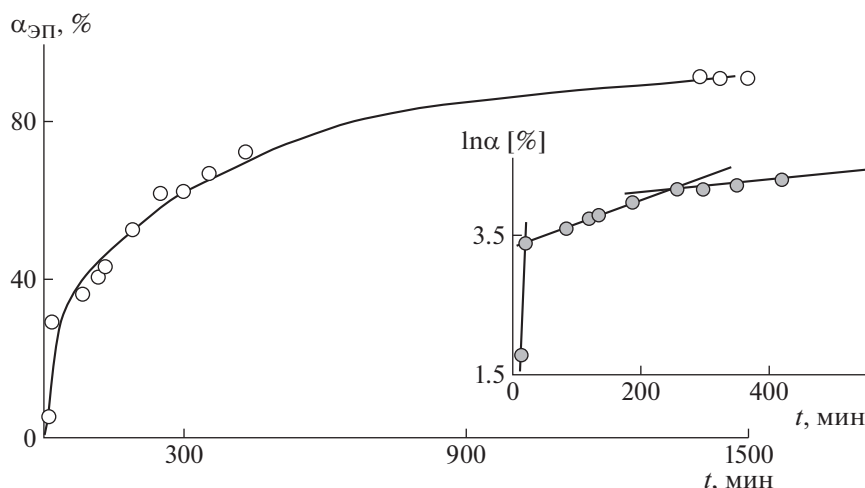


Рис. 7. Кинетическая зависимость степени превращения эпоксидных групп при синтезе аддукта в смеси Ерикоте 828 : ОГМГ-Гс : ДМСО = 2 : 1 : 1 мас. доли при 25°C; на вставке – полулогарифмическая анаморфоза этой зависимости.

тельно базовой линии во времени можно рассчитать степень превращения эпоксидных групп:

$$\alpha_{\text{ЭП}} = \frac{I_i}{I_0} \times 100\%,$$

где I_0 и I_i – интенсивность полосы поглощения эпоксидной группы в начальный момент ($t \rightarrow 0$) и в момент времени i .

Рассчитанная по этому выражению степень превращения закономерно возрастает со временем синтеза (рис. 7), однако в координатах кинетического уравнения псевдопервого порядка (рис. 7, вставка) можно выделить, по крайней мере, три участка с постоянной скоростью реакции. Весьма вероятно, что такая трехстадийность обусловлена преимущественным протеканием на

каждой стадии различных химических реакций, связанных с разными реагирующими функциональными группами ОГМГ.

Согласно экспериментальным результатам (рис. 7), при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ химическое взаимодействие ОГМГ и эпоксидного олигомера завершается примерно за сутки, причем для соотношения ОГМГ : эпоксидный олигомер = 25 : 75 мас. % предельно достигаемая степень превращения эпоксидных групп составляет ~90%. Следовательно, во избежание гелеобразования в процессе синтеза аддукта содержание ОГМГ в реакционной смеси с эпоксидным олигомером должно составлять как можно меньше, однако быть достаточным для проявления биоцидной активности в дальнейшем.

Таблица 4. Биологическая активность эпоксиаминных пленок по отношению к *M. smegmatis* (“АТСС 607”)

Модификатор эпоксиаминной системы	Биологическая активность, %	
	через 48 ч	через 96 ч
Гидросалицилат ОГМГ	>98	25
Гидро-5-сульфосалицилат ОГМГ	75	50
Гидро-5-аминосалицилат ОГМГ	>98	>98
Без модификатора	0	0

Продуктами синтеза при низком содержании ОГМГ по отношению к эпоксидному олигомеру являются вязкие прозрачные, слегка желтоватые аддукты, которые хорошо совмещаются и с исходным эпоксидным олигомером, и с аминным отвердителем. Некоторые из них были отверждены стехиометрическим количеством аминного отвердителя Jeffamine D-230 [7] с получением свободных эпоксиаминных пленок, ковалентно модифицированных 5 мас. % гидросалицилата, гидро-5-сульфосалицилата или гидро-4-аминосалицилата ОГМГ. По данным ДСК, температура стеклования всех этих пленок ниже 25°C, что указывает на эластифицирующий эффект ОГМГ.

Для полученных пленок была оценена биологическая активность по отношению к *Mycobacterium smegmatis*. Эти микобактерии представляют собой непатогенные и быстрорастущие микроорганизмы, что позволяет использовать их в качестве модели других микобактерий, в том числе *Mycobacterium tuberculosis*, являющихся возбудителями туберкулеза. На основании данных табл. 4 можно сделать вывод, что для эпоксиаминной пленки, модифицированной ОГМГ-Гс и ОГМГ-Гсс, активность по отношению к микобактериям в течение 4 суток падает достаточно быстро. Такое действие может быть связано как с особенностью *M. smegmatis*, обладающих специфической клеточной стенкой, так и с распределением в эпоксиаминной пленке фрагментов полимерной цепи модификатора ОГМГ. Более основательные выводы по результатам и причинам действия модифицированной ОГМГ эпоксиаминной пленки можно будет сделать после детальной характеристики образцов и количественной оценки их влияния на микроорганизмы.

В отличие от эпоксиаминной пленки, ковалентно модифицированной ОГМГ-Гс и ОГМГ-Гсс, ковалентная модификация ОГМГ-Гас обеспечивает практически полную дезактивацию *M. smegmatis*. Невысокая концентрация модификатора и его малая подвижность в эпоксиаминной сетке, по сравнению с раствором, оказывают на ингибирование роста клеток, а не на бактерицидное действие поверхности пленки. Проявление бактериостатической активности, очевидно, связано с наличием в образце остатка 4-аминосалициловой

кислоты, которая известна в качестве противотуберкулезного препарата. В этой связи, для *M. smegmatis*, очень близкой по строению клеточной стенки к *Mycobacterium tuberculosis*, вполне можно ожидать аналогичного действия. Кроме того, следует отметить, что соли 4-аминосалициловой кислоты обычно применяют в отношении активно размножающихся микобактерий туберкулеза [15] в комбинации с другими противотуберкулезными средствами первого ряда (например, стрептомицин, изониазид [16, 17]). Такое сочетание значительно тормозит развитие резистентности к активным веществам, а следовательно, повышает эффективность действия комбинированных препаратов.

Таким образом, предварительные результаты испытаний образцов свидетельствуют, что эпоксиаминные пленки, ковалентно модифицированные ОГМГ, могут приобретать биоцидные свойства не только из-за присутствия ОГМГ, но и остатка кислоты, которая образует с ним соль. Целенаправленный синтез подобных материалов следует проводить с учетом природы кислотного остатка и его распределения в полимерной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для повышения стойкости эпоксиаминных материалов к действию патогенных микроорганизмов в их состав был введен реакционноспособный модификатор – олигогексаметиленгуанидин. Для улучшения его растворимости в эпоксиаминных системах впервые получены, выделены и охарактеризованы его соли с салициловой, 5-сульфосалициловой и 4-аминосалициловой кислотами. Показано, что реакцию эпоксидных олигомеров с этими солями можно проводить при более низких значениях температуры, чем с исходным гидрохлоридом олигогексаметиленгуанидина. Определение оптимальных условий этой реакции позволило получить вязкотекучие аддукты эпоксидного олигомера и олигогексаметиленгуанидина, а после их отверждения олигооксипропилендиамином – эластичные пленки. Установлено, что наиболее выраженную активность по отношению к модельным микроорганизмам *Mycobac-*

terium smegmatis имеют пленки, модифицированные гидро-4-аминосалицилатом олигогексаметиленгуанидина.

Авторы выражают благодарность Е.К. Уродковой (ИФХЭ РАН) за содействие в измерении ИК-фурье-спектров, а также за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ. Кроме того, авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект 18-08-0125А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epoxy polymers. New Materials and Innovations / Eds. by J.-P. Pascault, R.J.J. Williams. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
2. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. New York: McGraw-Hill, 2006.
3. Fink J.K. // Reactive Polymers – Fundamentals and Applications. Norwich: William Andrew Publ., 2005. P. 139.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990.
6. Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Matveev A.V., Uryupina O.Ya., Roldughin V.I. // Colloid J. 2018. V. 80. № 3. P. 324.
7. Zhavoronok E.S., Sedishev I.P., Safonov A.V., Senchikhin I.N. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 610.
8. Kedik S.A., Bocharova O.A., An H.K., Panov A.V., Sedishev I.P., Zhavoronok E.S., Timofeeva G.I., Suslov V.V., Beksaev S.G. // Pharm. Chem. J. 2010. V. 44. № 10. P. 568.
9. Салина Е.Г. Дис. ... канд. биол. наук. М.: Институт биохимии им. А.Н. Баха, 2006.
10. Casali N., Nikolayevskiy V., Balabanova Ya., Harris S.R., Ignatyeva O., Kontsevaya I., Corander Ju., Bryant J., Parkhill Ju., Nejentsev S., Horstmann R.D., Brown T., Drobniowski F. // Nature Genetics. 2014. V. 46. P. 279.
11. Микобактерии // Европейская фармакопея на русском языке. М.: Группа ремедиум, 2015. С. 235. Т. 1.
12. Kedik S.A., Shatalov D.O., Isaykina P.M., Askretkov A.D., Sedishev I.P., Panov A.V., Evseeva A.S. // Pharm. Chem. J. 2017. V. 51. № 9. P. 773.
13. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
14. Garcia F.G., da Silva P.M., Soares B.G., Briones J.R. // Polym. Testing. 2007. V. 26. P. 95.
15. Sun Zh., Zhang J., Zhang X., Wang S., Zhang Y., Li Ch. // Int. J. Antimicrob. Agents. 2008. T. 31. № 2. P. 115.
16. Иванов А.К. Туберкулез. Особенности течения, возможности фармакотерапии. СПб.: Санкт-Петербургская гос. мед. акад. им. И.И. Мечникова, 2009.
17. Борисов С.Е., Соколова Г.Б. // Consilium Medicum. 2001. T. 3. № 12. С. 595.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547(39+77)

СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛАЗОЛАМИ: СИНТЕЗ, ТЕРМОЛАБИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ПРИВИВКА ПОЛИАМИННЫХ ЦЕПЕЙ

© 2021 г. М. С. Стрелова^{а,*}, Е. Н. Даниловцева^а, В. В. Анненков^а

^а Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук,
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия

*e-mail: mariya.strelova.96@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Радикальной сополимеризацией получены новые сополимеры метилакрилата с 1-винилимидазол, 1-винил-1,2,4-триазолом и 4-винил-1,2,3-триазолом. Определены константы сополимеризации для метилакрилата и 1-винилимидазола 0.83 ± 0.09 и 0.25 ± 0.02 , для метилакрилата и 1-винил-1,2,4-триазола 1.0 ± 0.04 и 0.27 ± 0.01 , для метилакрилата и (4-винил-1Н-1,2,3-триазолил)-метилпирролидина 0.56 ± 0.03 и 2.90 ± 0.20 соответственно. Методами потенциометрического титрования и динамического рассеяния света изучено поведение сополимеров в водных средах и их термочувствительные свойства. Макромолекулы сополимеров в водных растворах находятся в виде крупных ассоциатов, доля которых увеличивается при нагревании, а в некоторых случаях наблюдается образование нерастворимой фазы. Показано, что сополимеры с привитыми олигопропиламинными фрагментами, содержащие звенья N-винилазолов, способны взаимодействовать с ДНК-олигонуклеотидом, стимулируя изучение их в качестве агентов доставки нуклеиновых кислот в живые клетки.

DOI: 10.31857/S230811392101006X

ВВЕДЕНИЕ

Стимул-чувствительные полимеры, способные значительно менять конформацию при небольших изменениях условий среды (рН, температура, свет, электромагнитное поле, присутствие солей и другое), привлекают внимание все большее число исследователей из различных областей. Так, их можно использовать для создания мембран, нанореакторов, нанотрубок [1–4], а также в качестве компонентов систем доставки лекарственных препаратов [5–7], включая генную терапию. Органы, ткани и клетки организма имеют отличные значения рН и температуры, в том числе различен водородный показатель здоровых и раковых клеток [8]. Это позволяет применять рН- и термочувствительные полимеры для направленной доставки и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов.

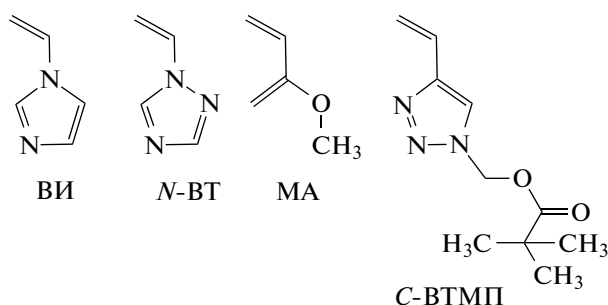
Синтетические полиамины обладают рН-чувствительностью благодаря основным свойствам аминогрупп и выглядят привлекательными объектами в качестве агентов доставки нуклеиновых кислот, поскольку способны с последними образовывать комплексы посредством электростатических взаимодействий. Полиэтиленмин и его аналоги нашли применение как агенты трансфекции [9–11]. Вместе с тем, высокая основность

аминогрупп (например, рК поливиниламина равна 9.6 [12]) придает весомый положительный заряд полимеру и может препятствовать высвобождению нуклеиновой кислоты в клетке. Кроме того, такие полимеры проявляют высокую цитотоксичность [13]. В связи с этим, вызывают интерес полимеры, содержащие группы с меньшей основностью, например азольные группы. Гомо- и сополимеры винилазолов являются гидрофильными, нетоксичными, способными к комплексообразованию и термически стабильными [14–17]. Меньшая чем у аминов основность азолов (рК поли-1-винилимидазола 5.6 [18]) позволяет регулировать заряд полимера в области физиологических значений рН. Полимеры, содержащие азольные группы (имидазол, триазолы), демонстрируют активность в захвате и высвобождении лекарственных препаратов [19–21]. Буферная емкость поли-1-винилимидазола превышает буферную емкость полиэтиленмина в кислой области, способствуя эндосомальному выходу в имидазолсодержащей системе [22].

Большинство исследований в области термочувствительных полимеров выполнено с использованием замещенных акриламидов [23], хотя термочувствительность полимеру можно придать также введением гидрофобных звеньев, например метилакрилата (МА). При сополимеризации метил-

акрилата с гидрофильными мономерами, такими как *N*-винилацетамид, *N*-винилпирролидон, метил-2-ацетамидакрилат и гидроксиэтилакрилат [24–28], образуются продукты, растворимость которых в воде увеличивается при уменьшении доли МА в сополимере. Нижняя критическая температура растворения сополимеров также повышается при уменьшении содержания МА, и для некоторых сополимеров находится в области физиологических значений температуры [26–28]. Преимуществом сополимеров МА является возможность модификации путем замещения в сложноэфирной группе.

В данной работе изучена сополимеризация метилакрилата с 1-винилимидазолом (ВИ), 1-винил-1,2,4-триазолом (*N*-ВТ) и 4-винил-1,2,3-триазолом (*C*-ВТ) в защищенной форме (4-винил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)метилпивалата (*C*-ВТМП):

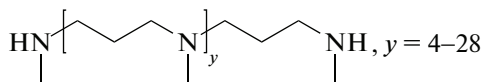


Такие мономеры, как ВИ и *N*-ВТ, можно назвать доступными, обычно используемыми для введения имидазольных и триазольных групп в полимеры. Звенья *C*-ВТ обладают свойствами очень слабой кислоты [29], ионизация которой происходит лишь в щелочной области.

В настоящей работе методами потенциометрического титрования и динамического светорассеяния исследовано поведение новых сополимеров в водных растворах. Показана способность сополимеров, модифицированных олигопропиламиновыми фрагментами, взаимодействовать с олигонуклеотидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ВИ, МА и ДАК фирмы “Sigma-Aldrich”; *N*-ВТ и *C*-ВТМП получали по известным методикам [29, 30]. Мономеры очищали перегонкой при пониженном давлении, кроме *C*-ВТМП, который перекристаллизовывали из диоксана, ДАК – из этанола. Смесь олигопропиламинов (среднее число атомов $N = 15.5$) синтезировали по методике, описанной в работе [31]:



Растворители диоксан, ацетон, изопропанол, этанол и диэтиловый эфир очищали по стандарт-

ным методикам [32]. ДМФА встряхивали в течение 30 мин с безводным CuSO_4 , затем фильтровали и перегоняли в вакууме. *N*-метилпирролидон очищали вакуумной перегонкой. Применяли деионизованную воду (деионизатор “Водолей”, “Химэлектроника”). Уксусную кислоту, NaOH квалификации “х. ч.”, 0.1 и 1.0 моль/л растворы HCl готовили из стандарт-титров. NaOH предварительно очищали от примесей карбонатов фильтрованием 50%-ных водных растворов. Метилимидазольный буферный раствор с pH 7.4 готовили смешением раствора метилимидазола с 1.0 моль/л HCl. Раствор уксуснокислого натрия 50 мМ и 1.0 моль/л HCl смешивали для приготовления ацетатного буферного раствора с pH 5.5. В работе использовали флуоресцентный 21-мерный ДНК-олигонуклеотид GATCTCATCAGGGTACTCCTT-6-FAM (“Eurogen”, Россия) и препараты для электрофореза в агарозном геле (ООО “Диаэм”, Россия).

Сополимеры синтезировали радикальной сополимеризацией, инициированной ДАК (0.5% от массы мономеров), в ДМФА или этаноле при 60°C (табл. 1). Полученные сополимеры МА с *N*-ВТ выделяли осаждением в смесь ацетона и воды (в исходной смеси МА < 50%) или этанола и эфира (в исходной смеси МА > 50%), после чего сушили в вакууме. Сополимеры МА с ВИ высаживали в смесь гексана и ацетона, переосаждали из диоксана в эфир, сушили в вакууме. Сополимеры МА с *C*-ВТМП выделяли в дистиллированную воду, затем переосаждали из ацетона в эфир и сушили в вакууме. Снятие защитной группы проводили двукратным избытком NaOH в водно-этанольной среде при 40°C в течение 2 ч [29]. Полученные сополимеры поли(*C*-ВТ-*co*-МА) очищали диализом и сушили лиофильно.

Для проведения модификации образцы сополимеров выдерживали со смесью синтетических олигопропиламинов в количестве 5 и 8% при 140°C в ампулах в атмосфере аргона в течение 10.5 ч в *N*-метилпирролидоне. Образцы выделяли осаждением в смесь эфира и этанола (для поли(*N*-ВТ-*co*-МА), поли(*C*-ВТ-*co*-МА)) или в эфир (поли(ВИ-*co*-МА)), промывали эфиром и сушили в вакууме до постоянной массы. Модифицированные сополимеры поли(*C*-ВТ-*co*-МА) и поли(ВИ-*co*-МА) дополнительно очищали диализом.

Состав сополимеров устанавливали методом спектроскопии ЯМР ^1H (ESM 1–3). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре DPX-400 фирмы “Bruker” (с рабочей частотой 400.13 МГц) в ацетоне- d_6 (поли(*C*-ВТМП-*co*-МА)), $\text{DMCO-}d_6$ (поли(ВИ-*co*-МА) и поли(*N*-ВТ-*co*-МА)), D_2O или CDCl_3 (поли(*N*-ВТ-*co*-МА)). Соотношение звеньев винилазолов и МА в сополимерах определяли по отношению сигналов азольных циклов

Таблица 1. Сополимеризация винилазолов с метилакрилатом

МА в мономерной смеси, мол. %	Выход, %	МА в сополимере, мол. %	$\sigma_{\text{отн}}^2 \times 10^3$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
<i>N</i> -ВТ и МА					
4.9	29.8	15.6	3.30	66	130
9.9	35.7	19.2	4.40	74	135
14.6	38.5	34.3	3.80	67	126
29.7	36.4	51.3	1.40	50	100
50.0	32.6	66.8	0.60	—	—
69.9	32.1	79.0	0.50	—	—
90.3	18.6	90.5	0.01	—	—
<i>C</i> -ВТМП и МА					
10.3	33.0	5.6	0.3	—	—
28.8	26.6	14.0	20.0	—	—
69.1	36.6	48.6	4.2	40	60
72.2	39.7	52.6	4.8	—	—
76.5	43.4	63.5	4.8	75	100
81.4	44.2	67.0	3.6	60	80
90.2	64.4	83.8	2.7	70	90
ВИ и МА					
10.0	54.9	18.7	—	—	—
10.0	35.6	30.9	4.4	110	170
29.7	38.6	39.5	1.3	120	210
42.8	27.8	53.6	0.2	—	—
49.7	75.0	56.0	4.4	120	220
69.6	73.0	71.9	1.0	90	161
72.1	42.6	73.8	—*	—	—
87.8	49.5	87.3	—*	—	—
89.3	95.5	90.5	0.2	—	—

*Расчет вблизи точки азеотропа оказался невозможен.

(7.0–8.5 м.д.) и метильной группы МА (3.4–3.7 м.д. [33]). При этом учитывали частичное перекрывание сигналов метильной группы с сигналами протонов СН основной цепи *N*-винилазолов в области 3–4 м.д. [29, 34, 35].

Степень прививки олигопропиламинных звеньев определяли по данным спектроскопии ЯМР ^1H (ESM 4) с добавлением к полимеру трифторуксусной кислоты для идентификации сигналов олигопропиламинной группы [36] (протоны при третичных атомах азота олигопропиламинной цепи 10.3–10.5 м.д.) (табл. 2).

ИК-спектры сополимеров записывали в таблетках с КВг на приборе “Infracum FT-801”.

Константы сополимеризации устанавливали при помощи интегрального метода [37, 38], модифицированного в работе [39]. Для каждой из систем расчет вели не менее чем по пяти точкам, ис-

пользуя данные при выходах сополимеров не более 60%. Композиционную неоднородность сополимеров характеризовали дисперсией $\sigma_{\text{отн}}^2$ состава сополимера, отнесенной к ее максимальной величине, полученной в предположении о сополимере как смеси двух гомополимеров [40].

Молекулярные массы сополимеров определяли методом ГПХ с применением жидкостного хроматографа “Миличром-А02” (колонка 2 × 75 мм, сорбент SRT-SEC 100). В качестве стандартов для сополимеров поли(ВИ-*co*-МА) использовали узкие фракции поливинилимидазола в кислой среде (10:90 = $\text{CH}_3\text{OH}:\text{TФУ}$ в H_2O , pH 2.5), для пар сополимеров *C*-ВТ и МА, *N*-ВТ и МА – узкие фракции поливинилформамида в фосфатном буферном растворе (0.15 моль/л, pH 7.5).

Эксперименты по динамическому лазерному рассеянию света осуществляли на приборе

Таблица 2. Модификация сополимеров винилазолов с метилакрилатом

Винилазол	Олигопропиламин, %	Выход, %	МА в сополимере, мол. %	Олигопропиламин в сополимере, мол. %
ВИ	5	66.3	17.5	0.18
ВИ	8	47.6	20.7	0.48
С-ВТМП	8	66.3	5.6	1.53
N-ВТ	8	89.7	20.0	1.61
N-ВТ	8	86.5	19.2	0.58

“LAD-079”, сконструированном в Новосибирском Институте теплофизики (Россия). Растворы пропускали через фильтры с размером пор 0.45 мкм (Sartorius 16555-Q Minisart syringe filters). Измерения выполняли с использованием лазера с длиной волны 650 нм под углами 36°, 54°, 72° и 90°. (В работе также представлены данные, полученные при 54°, поскольку в этих условиях оказалось возможным получить качественную автокорреляционную функцию для растворов и дисперсий полимеров разной концентрации.)

Потенциометрическое титрование осуществляли на иономере “Мультитест ИПЛ-113”, концентрация полимеров составляла 1.5 мг/мл. Образцы поли(N-ВТ-co-MA) растворяли в 0.01 моль/л HCl, титровали 0.1 моль/л NaOH; поли(ВИ-co-MA) растворяли в воде с добавлением 0.1 моль/л HCl (1:1 по молям к звеньям винилимидазола), титровали 0.1 моль/л NaOH. Сополимеры поли(С-ВТ-co-MA) растворяли в воде с добавлением 0.1 моль/л NaOH (1.05:1.0 по молям к звеньям С-ВТ), титровали 0.1 моль/л HCl. При этом перед титрованием pH растворов образцов поли(С-ВТ-co-MA) доводили до 11.5, а растворов поли(N-ВТ-co-MA) и поли(ВИ-co-MA) до 2.5 добавлением 0.1 моль/л NaOH или HCl соответственно.

Взаимодействие между флуоресцентным 21-мерным ДНК-олигонуклеотидом GATCTCATCAGGGACTACTT-6-FAM и модифицированными сополимерами исследовали методом электрофореза в агарозном геле 1%, в *трис*-ацетатном ЭДТА-буфере с pH 7.4. Эксперименты выполняли с использованием электрофоретической ячейки “Mini-Sub” (7 × 10 см) “Cell GT System” (“Bio-Rad Laboratories, Inc.”), источник питания ELF-4 (“DNA-Technology LLC”), трансиллюминатор TCP-20LC (“Vilber Lourmat”), рабочая длина волны 254 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров

При сополимеризации МА с ВИ образуются сополимеры светло-желтого цвета, растворимые в воде (при pH ниже 7) и ДМСО. Сополимеры

N-ВТ и МА белого цвета, растворимы в диоксане, хлороформе, ДМСО и воде (в последнем случае при содержании МА в исходной смеси ≤29.7%). Сополимеры С-ВТМП и МА белого цвета, нерастворимы в воде и диэтиловом эфире. После снятия защитной группы сополимеры С-ВТ и МА растворяются в воде при pH выше 5.

В ИК-спектрах сополимеров присутствуют полосы колебаний СН и СН₂ основной цепи (2950 см⁻¹), область 2300–2900 см⁻¹ соотносится с колебаниями связей NH [41, 42]. Наблюдаются характерные для МА полосы валентных колебаний связей С=О (1727 см⁻¹), С–О (1165 см⁻¹) (ESM 5). В спектрах сополимеров ВИ и МА к ним добавляются полосы, соответствующие валентным колебаниям имидазольного цикла (1500, 1415, 1228 см⁻¹) [42]. Характеристические полосы азольного цикла в сополимерах N-ВТ и МА прослеживаются при 1500, 1194, 1000, 954, 870 см⁻¹. В случае сополимеров С-ВТМП и МА регистрируются колебания азольного цикла (1533, 1450, 1440, 1116, 980, 830 см⁻¹). После снятия защитной группы в спектрах этих сополимеров отсутствует полоса колебаний связи С–О (1225 см⁻¹) и появляется полоса 1650 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям молекул воды, ассоциированных с NH-триазольным циклом [29].

Выход сополимеров поли(С-ВТМП-co-MA) и поли(ВИ-co-MA) повышается при увеличении содержания МА в исходной смеси, в случае с сополимерами N-ВТ и МА содержание последнего в мономерной смеси 29.7% и выше приводит к снижению выхода сополимера. Большинство сополимеров МА с N-винилазолами (ВИ, N-ВТ) обогащены звеньями метилакрилата по сравнению с мономерной смесью, сополимеры МА и С-ВТМП, напротив, обеднены ими.

Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения констант сополимеризации приведены в табл. 3. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в реакции с N-ВТ радикалы МА с одинаковой эффективностью реагируют как со своими радикалами, так и с радикалами N-ВТ, так как $r_1 = 1$. Сополимеры МА с N-винилазолами обогащаются более

активным мономером метилакрилата. В системе С-ВТМП и МА сополимеры обогащены звеньями С-ВТМП по сравнению с мономерной смесью, что характерно для случая $r_1 < 1$, $r_2 > 1$. Различия в реакционной способности *N*- и *C*-винилазолов связаны, вероятно, с особенностями взаимодействия винильной группы с соответствующими гетероциклами [43].

Эти соображения согласуются с параметрами микроструктуры сополимеров, рассчитанными на основании констант сополимеризации и исходных соотношений мономеров (рис. 1) [44]. При повышении содержания метилакрилата в мономерной смеси возрастает вероятность образования блоков МА–МА наряду с увеличением их средней длины, и, как следствие, доля звеньев МА в сополимерах с *N*-винилазолами тоже растет. Сополимеры МА с *C*-ВТ обогащены звеньями *C*-ВТ; в этом случае возрастает вероятность образования диад *C*-ВТ–*C*-ВТ.

Параметр $\sigma_{отн}^2$ (табл. 1), характеризующий композиционную неоднородность сополимеров [39], невысок, и только лишь в одном случае превышает 2% от максимально возможного.

Поведение сополимеров в водных растворах

Кислотно-основные свойства водорастворимых сополимеров изучены методом потенциометрического титрования в интервале рН 2.5–11.2. Титрование большинства сополимеров сопровождалось помутнением растворов и выпадением осадка (рис. 2).

Гомополимер *C*-ВТ нерастворим в воде до рН 9, что связано с образованием множественных водородных связей между триазольными звеньями [29]. Повышение рН приводит к частичной ионизации звеньев и растворимости полимера. При введении гидрофобных звеньев МА неожиданно увеличивается интервал растворимости полимера: сополимер растворяется при рН более 5.1 уже при наличии 5.6% звеньев метилакрилата. По-видимому, наличие звеньев МА препятствует образованию протяженных двутяжных участков, стабилизированных водородными связями. Исходя из расчетных данных (см. рис. 1), образец, содержащий 5.6% МА, имеет единичные звенья МА, что соответствует средней длине блоков *C*-ВТ, состоящих из восемнадцати звеньев. Вероятно, такая длина блока недостаточна для формирования прочной системы водородных связей, которая дополнительно ослабляется при приближении к нейтральной области рН за счет ионизации отдельных звеньев *C*-ВТ.

Сополимеры ВИ и МА, напротив, растворяются в кислой области рН, что может быть обусловлено свойствами ВИ как слабого основания. При повышении рН вследствие депротонирования

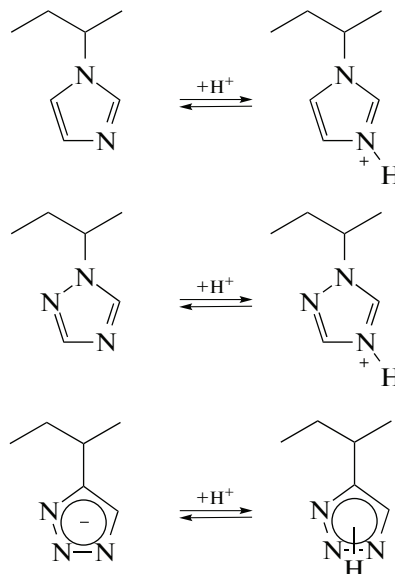
Таблица 3. Константы сополимеризации винилазолов с метилакрилатом

M_1-M_2	r_1	r_2
МА–С-ВТМП	0.56 ± 0.03	2.90 ± 0.20
МА– <i>N</i> -ВТ	1.0 ± 0.04	0.27 ± 0.01
МА–ВИ	0.83 ± 0.09	0.25 ± 0.02

звеньев ВИ уменьшается заряд макромолекул, что наряду с гидрофобным взаимодействием между звеньями МА приводит к осаждению полимера из раствора.

Сополимер *N*-ВТ и МА с содержанием последнего 51.3% растворим при рН < 2.7 и рН > 11.1. При низких значениях рН агрегация преодолевается положительным зарядом цепи. Растворение полимера при высоких значениях рН является следствием донорно-акцепторного взаимодействия π -системы азольного цикла с гидроксид-анионами, как описано в работе [18]. Сополимеры *N*-ВТ и МА с содержанием последнего менее 34.3% растворимы во всем исследованном интервале рН.

В растворах сополимеров возможны следующие кислотно-основные реакции:



Перегиб в щелочной области при титровании сополимеров, содержащих звенья *C*-ВТ, относят к полному исчерпанию натриевой формы триазольных звеньев [29]. В случае сополимеров ВИ точка перегиба соответствует полной нейтрализации сопряженной кислоты для звеньев ВИ. Таким образом, точка, соответствующая полной нейтрализации звеньев, была вычислена, исходя из состава сополимера. С использованием этих данных определена степень ионизации α [45], после чего значения рК были получены по уравнению Хассельбаха–Гендерсона [46]. Кривые по-

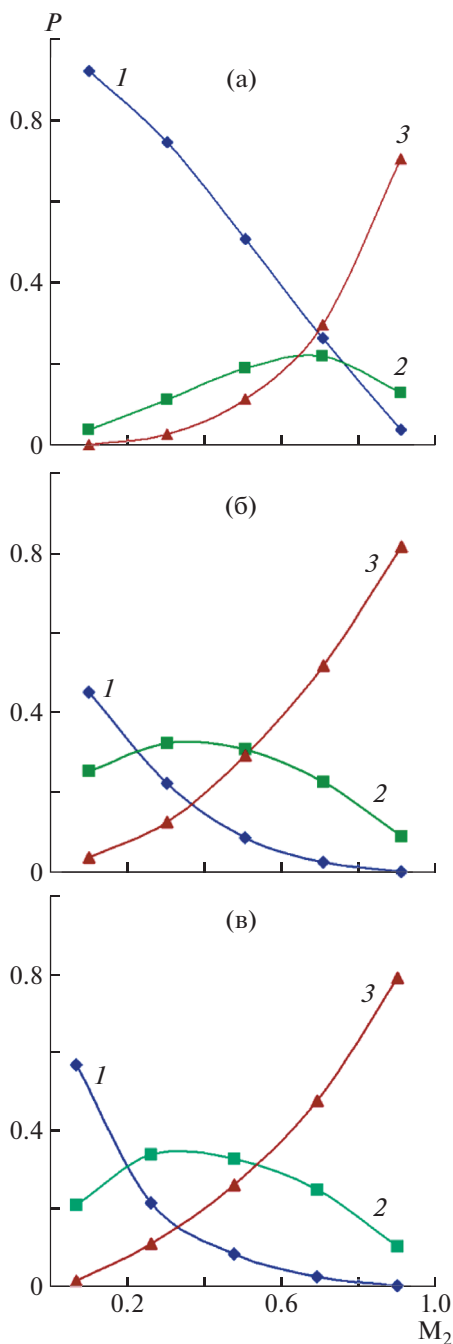


Рис. 1. Зависимости вероятности $P = 11$ (1), 12 (2) и 22 (3) образования диад звеньев винилазола (M_1) C-VTМП (а), N-VT (б), VI (в) с МА (M_2) от мольного содержания метилакрилата в исходной мономерной смеси. Расчет проведен для конверсии мономеров 20%.

тенциометрического титрования сополимеров N-VT мало отличались от кривых титрования воды из-за очень низкой основности триазольных звеньев (ESM 6).

Зависимость рК от α (рис. 3) для сополимеров VI и МА при содержании последнего 18.7 и

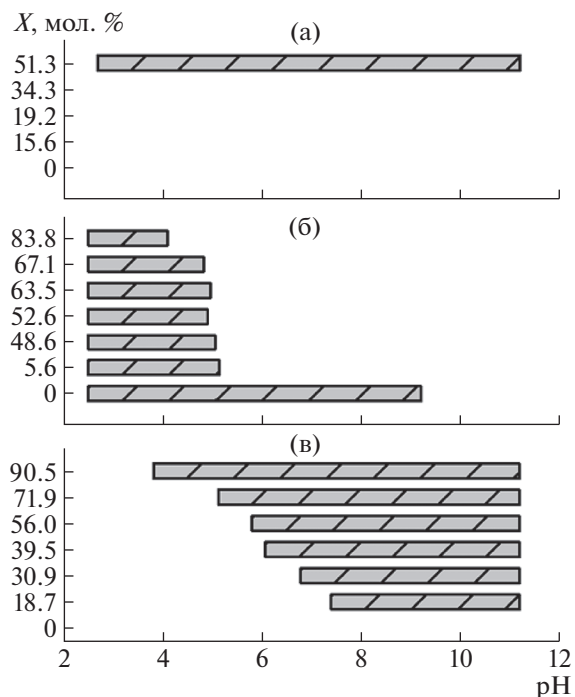


Рис. 2. Области помутнения растворов сополимеров поли(N-VT-co-MA) (а), поли(C-VTМП-co-MA) (б) и поли(VI-co-MA) (в); X – содержание МА в сополимере. Заштрихованные области соответствуют рН, при котором наблюдается выделение осадка.

39.5% подобны поливинилазолу. При увеличении степени протонирования звеньев рК понижается, что обусловлено трудностью присоединения каждого последующего протона к положительно заряженной цепи. При увеличении доли МА в сополимерах N-винилазолов уменьшается наклон кривых, вследствие снижения электростатического эффекта между звеньями VI. При содержании МА до 56% кривые в области высоких значений α близки, что указывает на близкую основность имидазольных звеньев на начальной стадии протонирования. При низких степенях ионизации введение гидрофобных звеньев МА сначала понижает основность имидазольных звеньев, вероятно, за счет компактизации полимерных цепей и усиления электростатических эффектов. При содержании звеньев МА более 50% основность сополимеров при низких значениях α превышает величины для поливинилазола, что может быть связано с подавлением электростатических эффектов за счет разбавления звеньев VI неионными звеньями МА. В случае сополимеров C-VT и МА (рис. 4) вид кривых также свидетельствует о проявлении электростатических эффектов по мере ионизации полимера, причем повышение доли неионных звеньев МА также приводит к уменьшению наклона кривых за счет разбавления ионных звеньев C-VT. Вве-

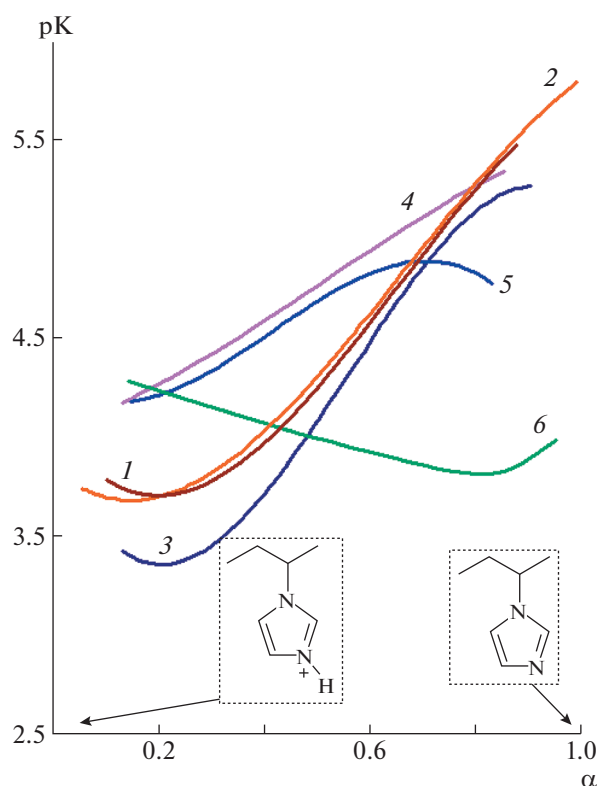


Рис. 3. Зависимость рК от α сополимеров поли(ВИ–со–МА); содержание МА в сополимере 0 (1), 18.7 (2), 39.5 (3), 56.0 (4), 71.9 (5) и 90.5 мол. % (6).

дение 5.6% звеньев МА увеличивает кислотность триазольных звеньев при начале ионизации, возможно, из-за описанного выше нарушения системы водородных связей между звеньями С-ВТ.

Термочувствительные свойства сополимеров

При введении гидрофобных звеньев МА в цепи поливинилазолов ожидается появление у водных растворов сополимеров термочувствительных свойств. Относительно быстрое (1–2 град/мин) нагревание водных растворов при концентрации сополимеров 2 и 4 мг/мл до 90°C не приводило к их помутнению даже в тех случаях, когда рН раствора отстояла от области помутнения (см. рис. 2) не более чем на 0.5 единицы. Размер частиц сополимеров в воде был изучен методом динамического рассеяния света при изменении температуры от 10 до 70°C и средней скорости нагревания 0.3 град/мин, что являлось достаточным для довольно медленной перестройки макромолекулярных цепей и ассоциатов в растворах исследуемых сополимеров (рис. 5). При этом в ряде случаев наблюдалось обратимое помутнение растворов.

Для большинства исследованных систем характерно бимодальное распределение частиц по размерам при комнатной температуре с наличием

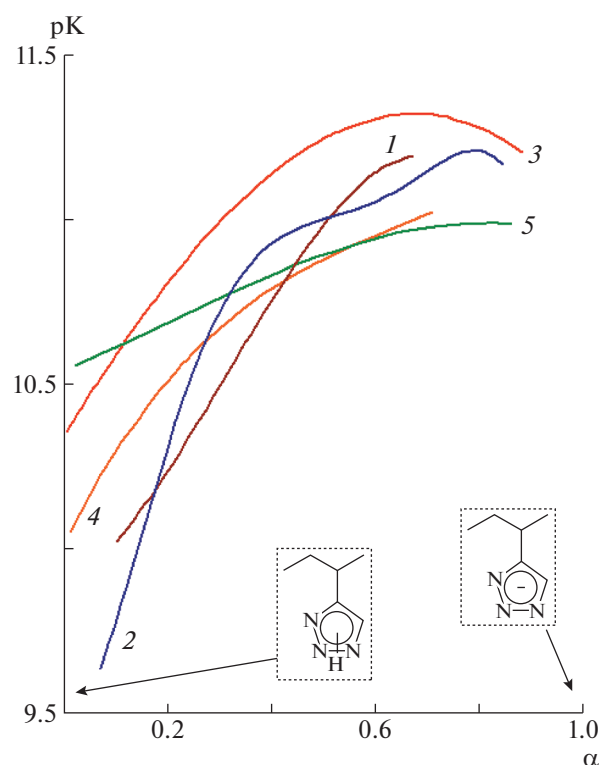


Рис. 4. Зависимость рК от α сополимеров поли(С-ВТМП–со–МА); содержание МА в сополимере 0 (1), 5.6 (2), 48.6 (3), 67.1 (4) и 83.8 мол. % (5).

фракции размером 10–20 нм, которую можно отнести к индивидуальным макромолекулам. Также наблюдаются крупные частицы со средним гидродинамическим радиусом более 500 нм, представляющие собой ассоциаты макромолекул. При интерпретации результатов следует учитывать, что экспериментальные данные соответствуют интенсивности рассеяния, резко увеличивающейся с ростом радиуса частиц. Таким образом, в случае бимодального распределения частиц по размерам доля крупной фракции оказывается всегда завышенной.

Сополимер N-ВТ и МА, содержащий 51.3% последнего и растворимый только в кислой среде, проявляет термочувствительные свойства при рН 2, причем за 10–20°C до достижения температуры помутнения макромолекулы полностью переходят в состав крупных ассоциатов. Понижение концентрации полимера с 4.0 до 0.4 мг/мл повышает температуру помутнения с 43 до 60°C при аналогичном изменении размеров частиц. При рН 11, а также при меньшем содержании МА в сополимерах осаждение полимера из раствора при нагревании не происходит, но размер ассоциатов увеличивается.

Растворы сополимера С-ВТ и МА, содержащего 48.6% МА, не мутнеют при нагревании, но при

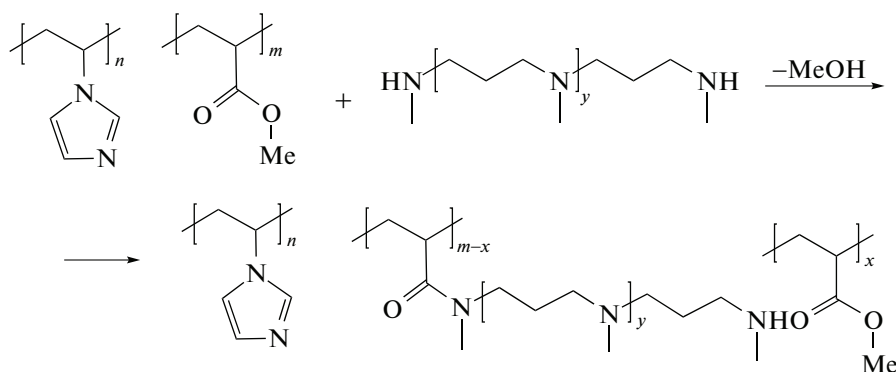
40–50°C четко определяются крупные ассоциаты со средним гидродинамическим радиусом выше 1000 нм и более мелкие ассоциаты размером 100–200 нм.

Сополимеры ВИ и МА были изучены при pH, близких к границе растворимости. При концентрации 4 мг/мл и 50°C прослеживалось образование осадка сополимеров с 30.9 и 39.5% МА; понижение концентрации до 0.4 мг/мл приводило к повышению температуры помутнения до 65°C для сополимера с 39.5% МА и отсутствию помутнения для сополимера с 30.9% МА. По данным светорассеяния происходит компактизация ассоциатов при нагревании. Сополимеры ВИ и МА в

широком диапазоне составов были исследованы при pH 1, так как предполагалось возможное разрушение ассоциатов за счет протонирования звеньев ВИ. Ассоциаты радиусом ~1000 нм прослеживались при всех значениях температуры, а при 50°C и выше их размер увеличивался.

Модификация сополимеров реакцией с олигопропиламинами

Модификация проведена путем реакции сложноефирных звеньев с синтетической смесью олигопропиламинов. Представлена схема реакции модификации на примере сополимера ВИ и МА:



где $y_{\text{сред}} = 13.5$.

Степень прививки, оцененная по спектрам ЯМР модифицированных сополимеров в присутствии трифторуксусной кислоты, составила от 0.18 до 1.61%. Кривая потенциометрического титрования модифицированного сополимера *N*-ВТ–МА (рис. 6) располагается существенно выше кривой исходного образца, не содержащего групп, протонируемых в нейтральной и слабокислой области. Помимо перегиба в кислой области, соответствующего нейтрализации всех аминогрупп цепей олигопропиламинов, наблюдается перегиб при нейтрализации 35% аминогрупп. Ранее было показано [47, 48], что электростатические эффекты при титровании полимерных электролитов целесообразно рассматривать в рамках пентад, когда на кислотно-основные свойства данного звена влияет состояние двух соседних звеньев с обеих сторон. Протонирование центральных звеньев пентад в цепях олигопропиламинов соответствует 33% аминогрупп, что совпадает с наблюдаемым перегибом, после которого происходит протонирование групп с более низкой основностью.

Наличие в модифицированных сополимерах боковых полиаминных цепей, содержащих свыше десяти аминогрупп, позволяет ожидать их взаимодействия с полимерными анионами, например нуклеиновыми кислотами. Для проверки

этого предположения было исследовано взаимодействие сополимеров с 21-мерным меченным ДНК-олигонуклеотидом GATCTCATCAGGGAC-TACTT-6-FAM методом электрофореза в агарозном геле (рис. 7). В качестве стандарта (дорожка 1) использован олигонуклеотид без добавления полимера. В процессе электрофореза он передвигается к положительно заряженному электроду. Полимеры на основе *N*-ВТ (дорожки 2, 3) и ВИ (дорожки 5, 6) демонстрируют хорошее связывание олигонуклеотида. Полимер на основе *C*-ВТ (дорожка 4) плохо связывается с олигонуклеотидом, вероятно, из-за слабой кислотности звеньев *C*-ВТ, которая блокирует аминогруппы в полимере и препятствует их взаимодействию с олигонуклеотидом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена сополимеризация метилакрилата с винилазолами: 1-винилмидазолом, 1-винил-1,2,4-триазолом и 4-винил-1,2,3-триазолом в защищенной форме. Определены константы сополимеризации для каждой из трех систем. Показано, что увеличение содержания метилакрилата в сополимерах с *N*-винилазолами уменьшает интервал растворимости сополимеров в воде, а в сополимерах с *C*-винилтриазолом, напротив,

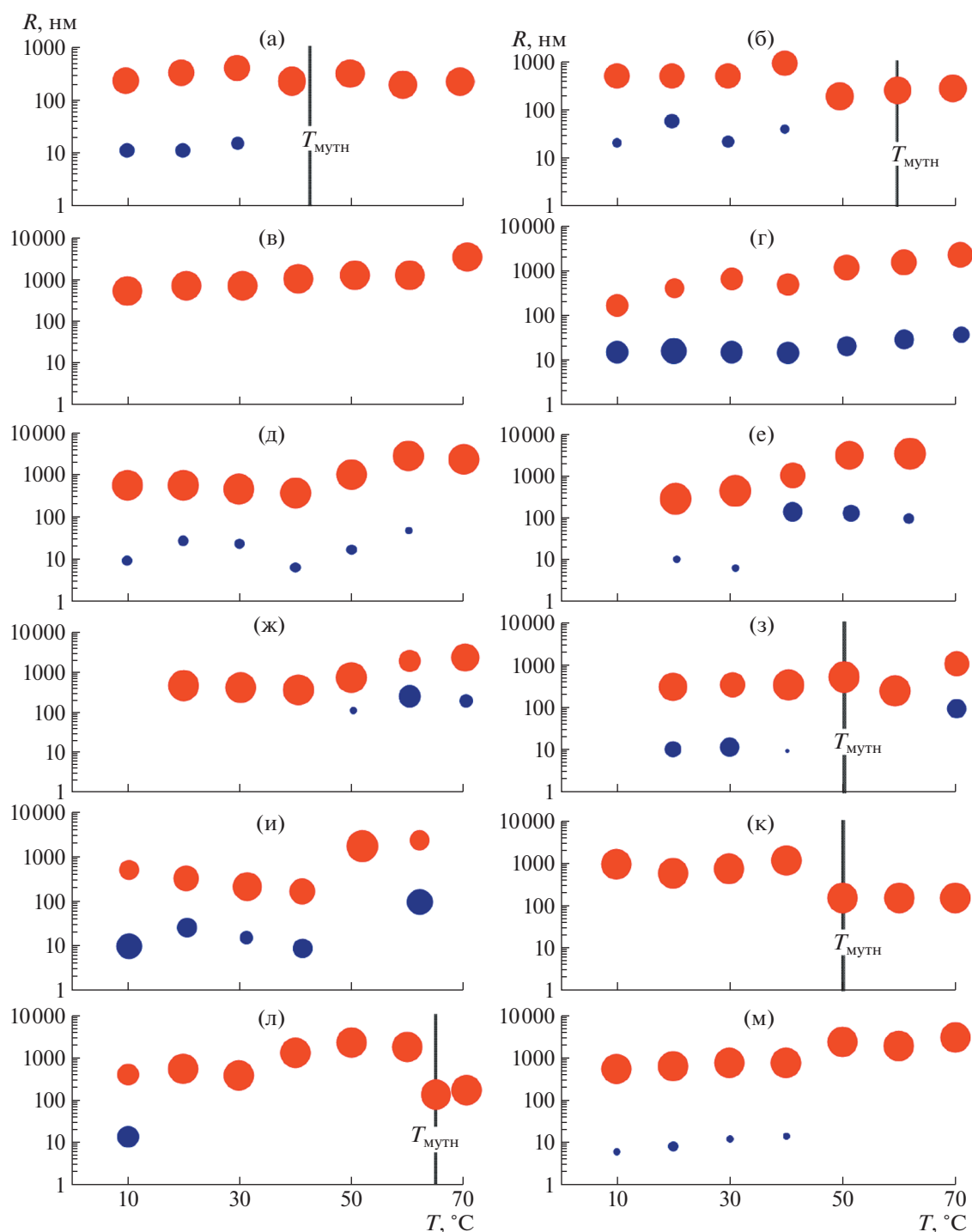


Рис. 5. Зависимости среднего гидродинамического радиуса частиц сополимеров в водной среде от температуры: а, б – *N*-ВТ–51.3% МА, рН 2, 4.0 и 0.4 мг/мл соответственно; в – *N*-ВТ–51.3% МА, рН 11, 4 мг/мл; г – *N*-ВТ–34.3% МА, рН 7, 4 мг/мл; д – *N*-ВТ–34.3% МА, рН 11, 4 мг/мл; е – *C*-ВТ–48.6% МА, рН 7, 4 мг/мл; ж – *C*-ВТ–48.6% МА, рН 11, 4 мг/мл; з, и – ВИ–30.9% МА, рН 6.6, 4.0 и 0.4 мг/мл соответственно; к, л – ВИ–39.5% МА, рН 5.5, 4.0 и 0.4 мг/мл соответственно; м – ВИ–39.5% МА, рН 1.0. Площадь точек пропорциональна доле частиц (по интенсивности рассеяния).

увеличивает. Поведение сополимеров в водных растворах исследовано методами потенциометрического титрования и динамического рассея-

ния света. Модифицированные путем прививки олигопропиламинных фрагментов сополимеры демонстрируют способность к взаимодействию с

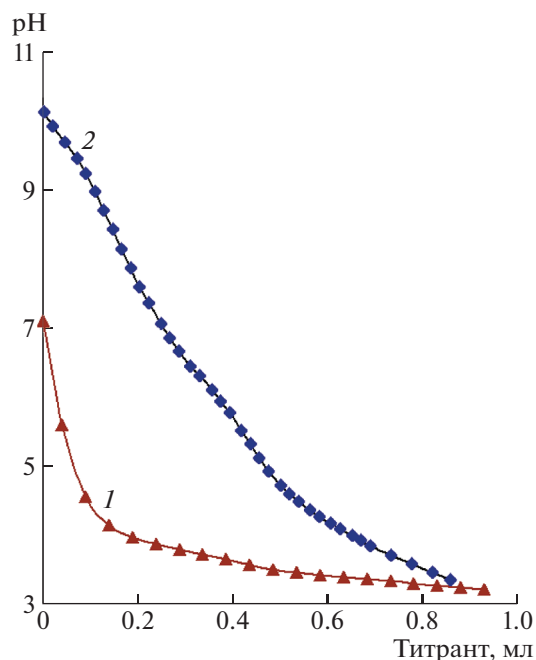


Рис. 6. Титрование раствора сополимера *N*-ВТ–19.2% МА (1) и продукта его модификации (2) реакцией с олигопропиламином. Масса сополимера 0.1 г, объем раствора 50 мл, содержание титранта 0.1 моль/л HCl.

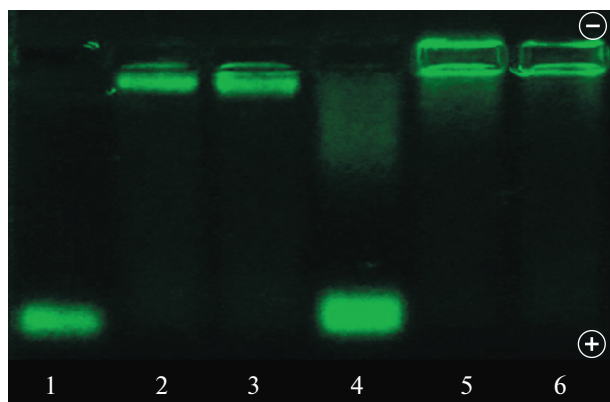


Рис. 7. Результаты гель-электрофореза комплексов модифицированных сополимеров с 21-мерным ДНК-олигонуклеотидом. Дорожки: 1 – стандарт (без сополимера); 2, 3 – *N*-ВТ–МА с содержанием МА 20.0 и 19.2% соответственно; 4 – *C*-ВТ–МА с содержанием МА 5.6%; 5, 6 – *VI*–МА с содержанием МА 17.5 и 20.7%. Концентрация ДНК 10 мкм, сополимеров 4 мг/мл; соотношение объема растворов ДНК : сополимера = 1 : 4.

ДНК-олигонуклеотидом. Все это вызывает огромный интерес для дальнейшего изучения возможностей применения данных сополимеров в области генной инженерии для доставки нуклеиновых кислот в живые клетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России и Российской академии наук (код проекта АААА-А19-119100490016-4).

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Ультрамикрoанализ” за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan S., Saito K., Hearn M.T. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2018. V. 53. P. 209.
2. Lu C., Urban M.W. // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 78. P. 24.
3. Xu J., Zhu P., Wang Y., Zhang K.-L. // *Inorg. Chim. Acta* 2019. V. 503. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119376>
4. Xian Y., Shui Y., Li M., Pei C., Zhang Q., Yao Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 35. <https://doi.org/10.1002/app.49032>
5. Fu X., Hosta-Rigau L., Chandrawati R., Cui J. // *Chem: Cell Press.* 2018. V. 4. № 9. P. 2084.
6. Sponchioni M., Palmiero U.C., Moscatelli D. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 102. P. 589.
7. Koochaki A., Moghbeli M.R., Nikkha S.J., Ianiro A., Tuinier R. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 6. P. 3233.
8. Shirmanova M.V., Druzhkova I.N., Lukina M.M., Matlashov M.E., Belousov V.V., Snopova L.B., Prodanetz N., Dudenkova V.V., Lukyanov S.A., Zagaynova E.V. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2015. V. 1850. № 9. P. 1905.
9. Boussif O., Lezoualc F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B., Behr J.-P. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1995. V. 92. P. 7297.
10. Chen M., Tang Y., Wang T., Long Q., Zeng Z., Chen H., Feng X. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. V. 69. P. 1367.
11. Wang X., Niu D., Hu C., Li P. // *Curr. Pharm. Des.* 2015. V. 21. P. 6140.
12. Katchalsky A., Mazur J., Spitnik P. // *J. Polym. Sci.* 1957. V. 23. № 104. P. 513.
13. Fischer D., Li Y., Ahlemeyer B., Kriegelstein J., Kissel T. // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 7. P. 1121.
14. Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Maksimov K.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. № 12. P. 1971.
15. Kizhnyayev V.N., Pokatilov F.A., Vereshchagin L.I. // *Polymer Science C.* 2008. V. 50. № 7. P. 1.
16. Kurik M.V., Myachina G.F., Ermakova T.G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. V. 468. P. 669.
17. Kizhnyayev V.N., Petrova T.L., Pokatilov F.A., Zhitov R.G., Edel'shtein O.A. // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 5. P. 490.
18. Mazyar N.L., Annenkov V.V., Kruglova V.A., Ananiev S.M., Danilovtseva E.N., Rokhin A.V., Zinchenko S.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. № 12. P. 2013.
19. Bayramgil N.P. // *Colloids Surf. B.* 2012. V. 97. P. 182.
20. Kandasamy G., Danilovtseva E.N., Annenkov V.V., Krishnan U.M. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 354.
21. Annenkov V.V., Krishnan U.M., Pal'shin V.A., Zelinskiy S.N., Kandasamy G., Danilovtseva E.N. // *Chinese J. Polym. Sci.* 2018. V. 36. № 10. P. 1114.
22. Danilovtseva E.N., Krishnan U.M., Pal'shin V.A., Annenkov V.V. // *Chinese J. Polym. Sci.* 2019. V. 37. P. 637.
23. Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M. // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 242. P. 29.

24. *Mori T., Fukuda Y., Okamura H., Minagawa K., Masuda S., Tanaka M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 2651.
25. *Peng X., Zhang Y., Fehg W., Ai L.-M., Zhang F.* // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 139.
26. *Мун Г.А., Уркимбаева П.И., Примбетова М.Б., Бакытбеков Р.Б., Шайхутдинова А., Елигбаева Г.Ж.* // Изв. науч.-технич. об-ва "КАХАК". 2012. № 2. С. 36.
27. *Okamura H., Masuda S., Minagawa K., Mori T., Tanaka M.* // Eur. Polym. J. 2008. V. 38. P. 639.
28. *Мун Г.А.* Пат. 19953 Казахстан. 2008.
29. *Danilovtseva E.N., Chafeev M.A., Annenkov V.V.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 1539.
30. *Hopff H., Lippay M.* // Macromol. Chem. 1963. V. 66. P. 157.
31. *Annenkov V.V., Zelinskiy S.N., Danilovtseva E.N., Perry C.C.* // Arkivoc. 2009. V. 13. P. 116.
32. *Keil B.* Лабораторная техника органической химии / Пер. с чешск. В.А. Вавера под ред. Л.Д. Бергельсона. М.: Мир, 1966.
33. *Kubotera A., Saito R.* // Polym. J. 2016. V. 48. № 5. P. 611.
34. *Mori H., Ishikawa K., Abiko Y., Nakabayashi K., Onuma A., Morishima M.* // Polymer. 2013. V. 54. № 8. P. 2001.
35. *Talu M., Demiroglu E.U., Yurdakul Ş., Badoğlu S.* // Spectrochim. Acta. A. 2015. V. 134. P. 267.
36. *Liu Q., Zhu M.* // Polym. Test. 2016. V. 56. P. 174.
37. *Annenkov V.V., Lebedeva O.V., Danilovtseva E.N., Mikhaleva A.I.* // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 9–10. P. 247.
38. *Kuo J.-F., Chen C.-Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 26. P. 1117.
39. *Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
40. *Лачинов М.Б., Черникова Е.В.* Методические разработки к практическим работам по синтезу полимеров / Под ред. В.П. Шибаева. М.: МГУ, 2002.
41. *Круглова В.А., Кижняев В.Н., Иванова Н.А., Верецагин Л.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
42. *Lippert J.L., Robertson J.A., Havens J.R., Tan J.S.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 63.
43. *Круглова В.А., Анненков В.В., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 233.
44. *Зильберман Е.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
45. *Strauss U.P., Barbieri U.P., Wong G.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2840.
46. *Hasselbalch K.A.* // Biochemische Z. 1917. V. 78. P. 112.
47. *Вайнштейн Э.Ф., Берлин А.А., Энтелис С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 835.
48. *Annenkov V.V., Kruglova V.A., Mazyar N.L.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1998. V. 36. P. 931.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539.199:547.541.513

СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИН)ОВ
НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ СУЛЬФОХЛОРИРОВАННОГО
КАЛИКС[8]АРЕНА

© 2021 г. А. Н. Блохин^{а,*}, А. Б. Разина^а, А. Э. Бурсиан^а, А. В. Теньковцев^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: 44stuff44@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 15.09.2020 г.

Предложен новый подход к синтезу сульфонилхлоридных инициаторов катионной полимеризации 2-оксазолинов с каликсареновым ядром. Изучена кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина в сульфолане при 100°C на синтезированном октафункциональном инициаторе. Установлено, что в системе наблюдается замедленное инициирование полимеризации, константа скорости роста цепи составляет $k_p = 1.20 \times 10^{-3}$ л/моль с. Методом катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла получены звездообразные термочувствительные полимеры с использованием каликс[8]арена, функционализированного сульфонилхлоридными группами в нижнем ободе, и изучены молекулярно-массовые характеристики полимеров. Определена критическая концентрация мицеллообразования звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а ($C_{ККМ} = 6.25 \times 10^{-5}$ г/мл) и, на примере гидрофобного красителя куркумина, исследована сольбилизирующая способность полученных полимеров.

DOI: 10.31857/S2308113921010022

ВВЕДЕНИЕ

Катионная полимеризация 2-алкил-2-оксазолинов позволяет легко получать блок-сополимеры и полимеры с разветвленной структурой, такие как молекулярные щетки и звездообразные полимеры. Образующиеся амфифильные *N*-ацилполиэтиленимины (полиоксазолины) являются биосовместимыми полимерами [1, 2], проявляющими термочувствительность в водных средах [3]. Так называемые “умные” материалы на основе поли(2-алкил-2-оксазолин)ов могут быть использованы в различных биомедицинских приложениях.

В качестве инициаторов полимеризации 2-оксазолинов применялись соединения различных классов, полифункциональные инициаторы и макроинициаторы [4]. Представляет интерес получение звездообразных полимеров с ядром, являющимся не только центром ветвления, но и способным к комплексообразованию. Полимеры такой структуры могут быть задействованы в системах целевой доставки лекарственных препаратов, радионуклидов и флуоресцентных меток.

Одним из используемых в этом случае подходов можно назвать синтез мультифункциональ-

ных инициаторов на основе макроциклов. Здесь выделяются каликс[*n*]арены – циклические олигомеры, служащие продуктами конденсации фенола с формальдегидом. Известно, что каликсарены образуют соединения включения типа “гость–хозяин” с низкомолекулярными органическими соединениями, ионами металлов [5] и могут быть задействованы в системах молекулярного распознавания [6]. Низкая токсичность каликсаренов позволяет применять их в составе материалов в живых средах [7].

Звездообразные поли(2-оксазолин)ы с каликс[*n*]ареновым ядром, функционализированным по нижнему ободу, были синтезированы на основе макроинициаторов алкилбромидного типа и достаточно подробно изучены [8–11]. Также получены региоизомерные структуры макроинициаторов с каликсареновым фрагментом, функционализированным по верхнему ободу иницирующими сульфонилхлоридными группами [12].

Настоящая работа ставит своей задачей разработку новой схемы синтеза каликс[8]аренового инициатора с введением в его нижний обод сульфонилхлоридных заместителей с целью сравнения эффективности использования сульфонилхлоридных групп в двух разных типах инициато-

ров и выявления различий в применении ароматических и алифатических сульфонилхлоридов для проведения полимеризации. Кроме того, в работе уделяется внимание процессам ассоциации в водных растворах звездообразных поли(2-оксазолин)ов нового типа. В частности, поставлена задача установления критической концентрации мицеллообразования в растворах синтезированных полимеров, которая не определялась ранее для звездообразных поли(2-оксазолин)ов с каликсареновым ядром. Также в работе проведена оценка солюбилизующей способности полимеров в водных растворах на примере гидрофобного красителя куркумина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

Растворителями служили хлорбензол фирмы "J&K", бензол и петролейный эфир компании "Вектон", которые использовали без специальной очистки. Дихлорметан ("Вектон") перегоняли над пятиокисью фосфора, сульфолан ("Aldrich") – в вакууме ($T_{\text{кип}} = 166^\circ\text{C}$, $p = 1$ мм рт. ст.). Пирролидин очищали простой перегонкой. Этилцеллозольв ("Вектон") и тетрагидрофуран очищали от пероксидов кипячением и перегонкой над хлоридом меди(I), после чего повторно перегоняли над гидридом кальция. Мономеры 2-метил-, 2-этил-, 2-изопропил-2-оксазолин ("Aldrich") перегоняли над гидридом кальция. *Пара-трет*-бутилкаликс[8]арен синтезировали по методике [13].

Синтез 11-сульфоундеканоата калия

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 30 г (0.11 моля) 11-бромундекановой кислоты, 21.4 г (0.17 моля) сульфита натрия, 9.6 г (0.11 моля) гидрокарбоната натрия, 300 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали и нагревали на водяной бане в течение 20 ч. После охлаждения до комнатной температуры в раствор добавляли 8.4 г (0.11 моля) хлорида калия, затем 10 мл концентрированной соляной кислоты при интенсивном перемешивании. Осажденный продукт фильтровали, промывали поочередно охлажденным водным раствором хлорида калия 5%, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, сушили. Продукт перекристаллизовывали из водного раствора хлорида калия 10%, подкисленного 2–3 мл концентрированной соляной кислоты. Выход продукта составил 20.1 г (67%). $T_{\text{пл}} = 144^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O , 20°C): δ (м.д.) 2.82 (t, 2H), 2.30 (t, 2H), 1.64 (quint, 2H), 1.52 (quint, 2H), 1.38–1.17 (m, 12H).

Синтез хлорангидрида 11-хлорсульфонилундекановой кислоты

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 15 г (0.053 моля) 11-сульфоундеканоата калия, 50 мл (0.69 моля) хлористого тионила. В смесь добавляли несколько капель диметилформамида в качестве катализатора, затем кипятили при перемешивании в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали, избыток хлористого тионила отгоняли в вакууме (100°C , 20 мм рт. ст.). Продукт перегоняли в вакууме (200°C , 0.1 мм рт. ст.). Выход продукта составил 5.1 г (32%). $T_{\text{кип}} = 200^\circ\text{C}$ (0.1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 3.54 (t, 2H), 2.90 (t, 2H), 1.82–1.67 (m, 4H), 1.55–1.25 (m, 12H).

Синтез инициатора

5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-окта(трет-бутил)каликс [8]арил-49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56-окта(11- хлорсульфонилундеканоат)а

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 2 г (1.54×10^{-3} моль) 4-трет-бутилкаликс[8]арена и 10 мл хлорбензола. Смесь насыщали сухим аргоном в течение 15 мин, затем добавляли 7.5 г (0.0246 моля) хлорангидрида 11-хлорсульфонилундекановой кислоты и нагревали при 120°C в течение 48 ч в атмосфере аргона. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, после чего остаток в колбе взбалтывали с 20 мл горячей воды и эквивалентным объемом бензола. Органическую фазу отделяли от водной, бензол отгоняли. Остаток в колбе очищали от побочного продукта (11-хлорсульфонилундекановая кислота) двукратной экстракцией в 20 мл горячего этилового спирта. Для удаления следов влаги продукт растворяли в безводном дихлорметане и упаривали досуха. В качестве альтернативного способа очистки может быть использована колонная хроматография: сорбент – силикагель, элюент – петролейный эфир (дихлорметан) в соотношении 9 : 1. Выход продукта составил 4.2 г (80%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 6.92 (s, 16H), 3.63 (s, 16H), 3.54 (t, 16H), 2.41 (t, 16H), 1.77 (quint, 16H), 1.66 (quint, 16H), 1.54–1.21 (m, 96H), 1.06 (s, 72H).

Тестовая реакция фенола с хлорангидридом 11-хлорсульфонилундекановой кислоты

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1 г (0.0106 моля) фенола, 6.5 г (0.0212 моля) хлорангидрида 11-хлорсульфонилундекановой кислоты и 5 мл тетрахлорэтана. Смесь насыщали сухим аргоном, затем нагревали до температуры кипения и перемешивали в течение

ние 4 ч. После охлаждения отбирали пробу для анализа методом спектроскопии ЯМР ^1H .

*Исследование кинетики полимеризации
2-этил-2-оксазолина*

В пробирку помещали 0.5 г (5.04×10^{-3} моль) 2-этил-2-оксазолина, 0.5 г (4.16×10^{-3} моль) сульфолана и 0.0721 г (2.10×10^{-5} моль) инициатора окта-(трет-бутил)каликс[8]арил-окта-(11-хлорсульфонилундеканоат). Смесь нагревали при температуре 100°C , пробы реакционной смеси отбирали в ампулы для ЯМР и охлаждали до 0°C .

*Синтез звездообразных
поли(2-алкил-2-оксазолин)ов*

В ампулу помещали инициатор и мономер в мольном соотношении 1 : 240 соответственно, добавляли сульфолан. Смесь нагревали при 100°C в течение 24 ч, затем вводили 1 мл пирролидина и полученный раствор перемешивали в течение 1 ч при 50°C . Продукт очищали диализом относительно воды в течение 24 ч, лиофильно сушили.

Полимер I. 2 г (0.0235 моля) 2-метил-2-оксазолина, 0.3358 г (9.79×10^{-5} моль) инициатора, 2 г (0.017 моля) сульфолана. Выход продукта составил 1.9 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 3.48 (м), 2.13 (м).

Полимер II. 2 г (0.0201 моля) 2-этил-2-оксазолина, 0.2872 г (8.38×10^{-5} моль) инициатора, 2 г (0.017 моля) сульфолана. Выход продукта составил 1.8 г (79%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 3.47 (м, 4H), 2.50–2.21 (м, 2H), 1.13 (м, 3H).

Полимер III. 2 г (0.0177 моля) 2-изопропил-2-оксазолина, 0.2527 г (7.37×10^{-5} моль) инициатора, 2 г (0.017 моля) сульфолана. Выход продукта составил 1.8 г (80%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 3.47 (м, 4H), 3.09–2.55 (м, 1H), 1.13 (м, 6H).

Синтез звездообразного блок-сополимера

Полимер IV. В ампулу помещали 1 г (0.0101 моля) 2-этил-2-оксазолина, 0.2887 г (8.41×10^{-5} моль) инициатора, 2 г (0.017 моля) сульфолана. Смесь нагревали при 100°C в течение 24 ч, затем добавляли 1.14 г (0.0101 моля) 2-изопропил-2-оксазолина и продолжали нагревать в течение 24 ч при той же температуре. Полимеризацию обрывали пирролидином. Продукт очищали диализом относительно воды в течение 24 ч, лиофильно сушили. Выход продукта составил 2.0 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C): δ (м.д.) 3.47 (м), 2.92 (м), 2.70 (м), 2.51–2.22 (м), 1.13 (с).

*Отделение поли(2-оксазолин)овых лучей от
каликсаренового ядра звездообразного полимера*

Навеску 0.1 г звездообразного поли(2-алкил-2-оксазолин)а растворяли в 5 мл этилцеллозольва, добавляли 0.28 г (0.005 моля) гидроксида калия. Смесь нагревали при 120°C в течение 10 мин. Раствор очищали диализом относительно воды в течение 24 ч, лиофильно сушили.

Методы характеристики химических соединений

Спектры ЯМР ^1H растворов образцов в дейтерированных растворителях снимали на приборе “Bruker AC400” (400 МГц), спектры УФ-видимого излучения – на спектрофотометре “ЛОМО ФОТОНИКА СФ-256”. Диализ растворов полимеров проводили с использованием диализных мешков “CellaSep” (MWCO 3500 D). Образцы поли(2-оксазолин)овых лучей исследовали методом ГПХ на приборе “Shimadzu Prominence LC-20”, оснащенный рефрактометрическим детектором RID-10A и хроматографической колонкой “Shim-pack GPC-80M”. Измерения осуществляли при температуре термостата 40°C и скорости потока элюента (ТГФ) 1.0 мл/мин. Калибровочную кривую рассчитывали с использованием полистирольных стандартов.

Изучение фазовых переходов растворов полимеров

Термочувствительность полимеров исследовали методом турбидиметрии на модифицированном спектрофотометре “Specord UV-VIS” (“Carl Zeiss Jena”). Пропускание света ($\lambda = 625$ нм) измеряли в водных растворах соответствующих полимеров с массовой концентрацией $c = 0.5\%$ в слое толщиной 1 см при постоянном нагревании со скоростью 0.5 град/мин.

*Определение критической концентрации
мицеллообразования*

К растворам полимера объемом 2 мл с массовой концентрацией в диапазоне 0.0003–0.5% добавляли 20 мкл раствора куркумина в метаноле с концентрацией 1×10^{-4} г/мл. Смеси выдерживали 24 ч при комнатной температуре в темноте. Спектры поглощения полученных растворов измеряли в области длины волн $\lambda = 300$ –500 нм.

Определение солюбилизующей способности

К водным растворам полимера объемом 2 мл и концентрацией 0.5% прибавляли навески куркумина массой 0.0005–0.0040 г. Растворы выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, затем перемешивали 3–4 ч. Избыток куркумина отделяли от растворов центрифугированием. Измеряли спектры поглощения полученных раство-

ров в области длины волн $\lambda = 300\text{--}500$ нм. Для определения концентрации солюбилизата в мицеллах каждый раствор упаривали до полного высыхания, затем остаток растворяли в 2 мл метанола и устанавливали оптическую плотность в максимуме поглощения куркумина. Концентрацию рассчитывали с использованием предварительно построенной калибровочной зависимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез инициатора полимеризации

Использование каликс[*n*]аренсульфонилхлоридов в качестве инициаторов полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов предполагает введение сульфогрупп в структуру каликсаренового макро-

цикла, при этом возможна модификация как в верхнем, так и в нижнем кольцевых ободах макроцикла. Исходя из поставленных задач, были рассмотрены возможные пути синтеза октафункционального инициатора на основе *окта*-(*трет*-бутил)каликс[8]арена с иницирующими группами в нижнем кольцевом ободу. В частности, один из предложенных способов заключался в активации фенольных гидроксогрупп сильными основаниями и последующей реакцией с 1,3-пропан-, 1,4-бутансульфонами [14–16].

В рамках работы сделан пробный синтез инициатора с использованием 1,4-бутансульфона, однако выделить целевой продукт, а также установить его присутствие в спектрах ЯМР ^1H реакционной смеси не удалось:

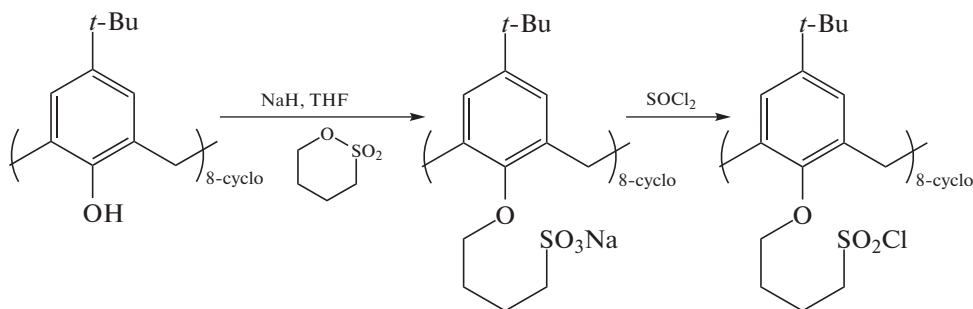


Схема 1.

В связи с этим, была предложена принципиально новая методика введения сульфонилхлоридных групп в нижний обод. Известно, что скорость алкоголиза хлорангидридов карбоновых кислот и сульфонилхлоридов суще-

ственно различается в отсутствие основного катализа [17, 18]. Такое различие позволяет селективно присоединить спейсер с сульфонилхлоридной группой к нижнему ободу каликс[8]арена:

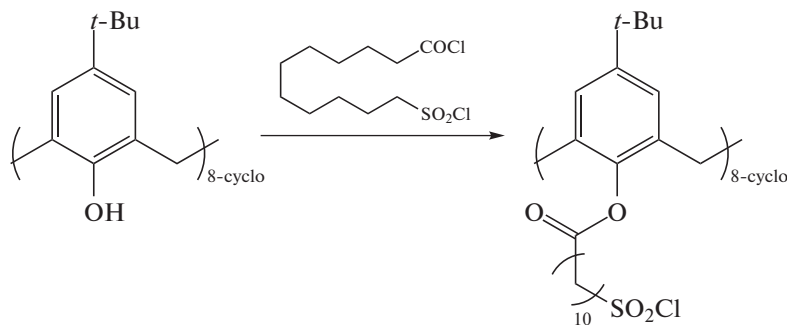


Схема 2.

Для установления возможности синтеза инициатора по предложенной методике проведена модельная реакция фенола с хлорангидридом 11-хлорсульфонилундекановой кислоты. Методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что в реакционной смеси присутствует исключительно продукт взаимодействия карбонилхлоридных и гидроксильных групп, в то время, как сульфонилхлоридная группа остается в неизменном виде

(рис. 1). Спейсер (хлорангидрид 11-хлорсульфонилундекановой кислоты) был синтезирован из коммерчески доступной 11-бромундекановой кислоты с заимствованием методики получения сульфокислот по Вейганду [19], а также методики получения хлорангидрида, описанной W. Rigby [20]. В качестве оптимального растворителя для проведения синтеза инициатора был выбран хлорбензол.

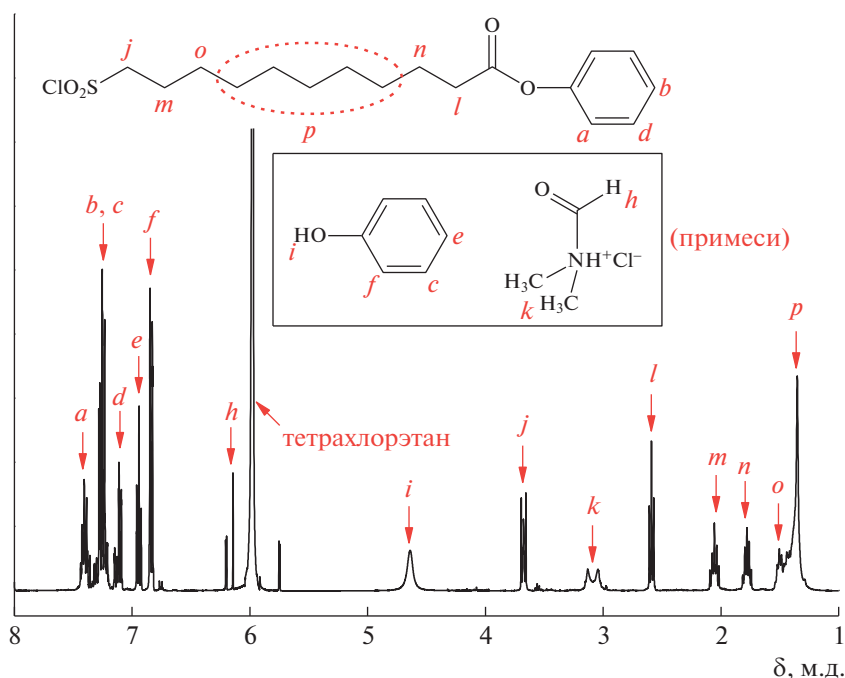


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси хлорангирида 11-хлорсульфонилундекановой кислоты и фенола в тетра-хлорэтане.

Исследование кинетики полимеризации

В целях установления возможности контролируемого синтеза полимеров с использованием полученного октафункционального инициатора исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина в сульфолане при температуре 100°C. Условия проведения полимеризации были выбраны с учетом опыта предшествующих работ по синтезу поли(2-алкил-2-оксазолинов) на основе сульфонилхлоридов [21, 22]. Количественный анализ проведен методом спектроскопии ЯМР ¹H: конверсия мономера рассчитана по интегральной интенсивности сигнала протонов оксазолинового гетероцикла (4.20 м.д.) с использованием сигнала протонов сульфолана (3.0 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. На рис. 2 приведена зависимость логарифма обратной конверсии мономера от продолжительности полимеризации. Установлено, что на начальном этапе полимеризации присутствует индукционный период, характерный для иницирования алкилсульфонилгалогенидами [21]. Далее наблюдается линейный участок, подтверждающий, что рост цепи происходит в соответствии с кинетикой первого порядка, и необратимый обрыв цепей отсутствует.

Аппроксимация линейного участка кривой в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка (1) позволила рассчитать кажущуюся константу скорости роста цепей, которая составила $k_p = 1.20 \times 10^{-3}$ л/моль с. В уравнении (1) концентрация растущих макрокатионов [M*] за-

менена на концентрацию макроинициатора [I₀] из предположения, что все сульфонилхлоридные группы прошли стадию иницирования:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = [I]_0 k_p t, \quad (1)$$

где [M₀] – начальная концентрация мономера, [M] – текущая концентрация мономера, [I₀] – начальная концентрация инициатора.

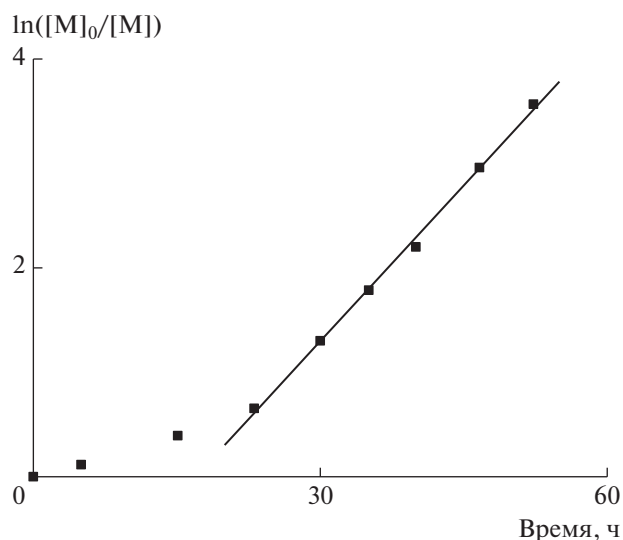


Рис. 2. Зависимость логарифма обратной конверсии от времени для полимеризации 2-этил-2-оксазолина.

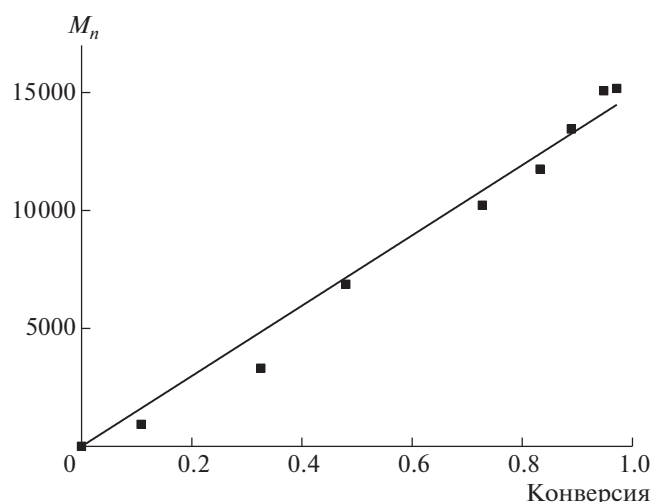


Рис. 3. Зависимость среднечисленной молекулярной массы растущих цепей поли(2-этил-2-оксазолин)а от конверсии мономера.

Вид полученной кинетической зависимости не дает однозначного ответа о наличии реакций передачи цепей в процессе полимеризации, однако их отсутствие может быть подтверждено построением графической зависимости степени полимеризации (среднечисленной молекулярной массы) от конверсии мономера [23]. В случае отсутствия процессов передачи цепи среднечисленная молекулярная масса M_n полимера должна линейно зависеть от степени превращения мономера x :

$$M_n = M_1 (DP_n) = \frac{M_1 ([M_0] - [M])}{[I_0]} = M_1 x \frac{[M_0]}{[I_0]} \quad (2)$$

Здесь M_1 – молекулярная масса мономерного звена, DP_n – среднечисленная степень полимеризации, x – конверсия мономера.

На рис. 3 представлена зависимость среднечисленной молекулярной массы растущих цепей поли(2-этил-2-оксазолин)а от конверсии мономера, линейный характер которой указывает на отсутствие процесса передачи цепи. Суммарная среднечисленная молекулярная масса растущих цепей и их степень полимеризации были рассчи-

таны методом спектроскопии ЯМР ^1H по соотношению интенсивностей сигналов протонов основной цепи поли(2-этил-2-оксазолин)а (3.6–3.2 м.д.) и протонов метиленовых групп спейсера в структуре макроинициатора (1.40–1.15 м.д.).

Сравнение кинетических данных макроинициаторов на основе каликс[8]арена с разной конфигурацией и типом сульфонилхлоридных групп показывает, что кажущаяся константа скорости роста цепей для алифатического сульфонилхлорида (1.20×10^{-3} л/моль с) значительно выше по сравнению с ароматическим сульфонилхлоридом (2.12×10^{-4} л/моль с) [12]. Однако в случае ароматического сульфонилхлорида замедленного иницирования полимеризации не наблюдается, что позволяет синтезировать полимеры с потенциально более узким молекулярно-массовым распределением. Разница в значениях скорости полимеризации для сравниваемых макроинициаторов предположительно связана со стерическим фактором: в нижнем ободе каликс[8]арена растущие цепи дистанцированы путем присоединения через спейсер, в то время как в верхнем ободе они присоединены непосредственно к ароматическим кольцам и их плотность повышена.

Синтез звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов

С использованием полученного инициатора синтезированы звездообразные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы с различной длиной и строением алкильного заместителя (схема 3). Соотношение значений концентрации мономера и инициатора было равным $[M]/[I] = 240$, чтобы теоретическая степень полимеризации каждого полимерного луча составляла $DP_n = 30$. Для проведения полимеризации 2-оксазолинов был выбран сульфолан [24], так как он обеспечивал хорошую растворимость каликсаренового инициатора. Полимеризация проводилась при температуре 100°C , после чего реакция обрывалась добавлением в реакционную смесь пирролидина, обеспечивающего быстрый и необратимый обрыв цепей [25].

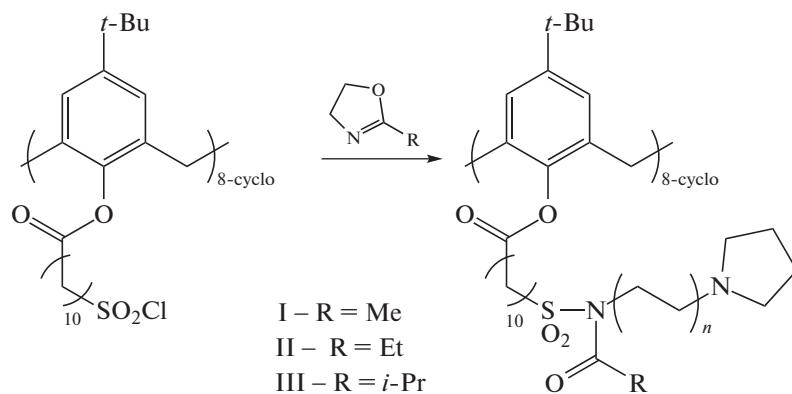


Схема 3.

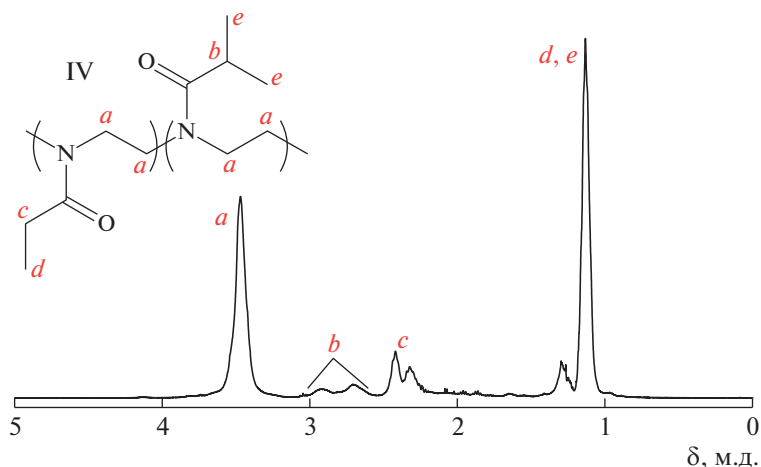


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H звездообразного блок-сополимера.

Структура синтезированных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов подтверждена методами спектроскопии ЯМР ^1H и УФ. В УФ-спектрах спиртовых растворов образцов наблюдается поглощение в области $250\text{--}290\text{ см}^{-1}$ с характерной для ароматических фрагментов колебательной структурой полосы поглощения.

Методом пост-полимеризации был синтезирован звездообразный поли(2-этил-2-оксазолин)-блок-поли(2-изопропил-2-оксазолин). Известно, что при отсутствии необратимого обрыва цепи полимеризация после исчерпания первого мономера может быть реиницирована добавлением в реакционную смесь мономера другой структуры [26]. Мономеры 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолин были добавлены последовательно в эквимольном количестве, чтобы теоретическая степень полимеризации каждого блока составляла $DP_n = 15$. В спектре ЯМР ^1H образца (рис. 4) были обнаружены сигналы протонов этильных (2.5–2.2 м.д.) и изопропильных (3.0–2.6 м.д.) бо-

ковых групп, что подтверждает образование сополимера. На основании расчетов интегральных интенсивностей сигналов протонов установлено, что соотношение мономерных звеньев 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов в лучах блок-сополимера близко к 1 : 1.

Определение молекулярных масс полимеров

Для определения молекулярно-массовых характеристик синтезированных образцов была проведена селективная деструкция звездообразных полимеров с сохранением структуры и первоначальной длины поли(2-алкил-2-оксазолин)овых лучей. Данный подход успешно применялся ранее для установления молекулярных масс звездообразных полимеров с каликсареновым центром ветвления [27]. Отделение поли(2-алкил-2-оксазолин)овых лучей от каликс[8]аренового ядра проводилось путем расщепления сложноэфирной группы в составе спейсера в безводной сильнощелочной среде:

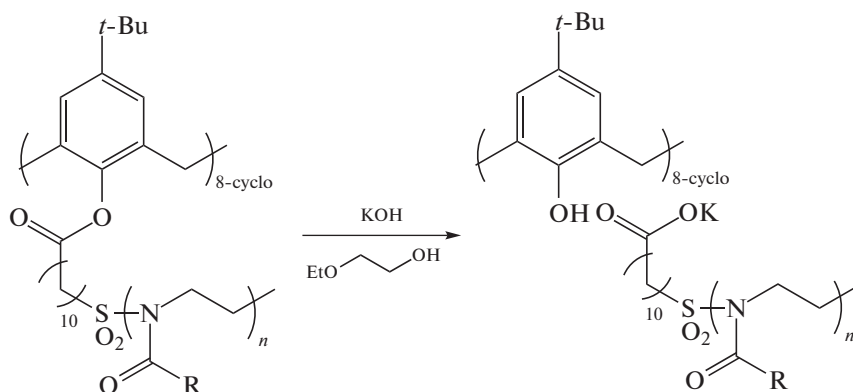


Схема 4.

В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики образцов линейных поли(2-ал-

кил-2-оксазолин)ов, исследованных методом гелепроникающей хроматографии. Среднечислен-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики лучей звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов

Образец	M_w	D	DP_n	M_n
	ГПХ		Спектр ЯМР 1H	
I	2912	1.40	33	2788
II	4987	1.55	25	2497
III	6144	1.37	29	3243
IV	3772	1.58	25	2686

ные молекулярные массы синтезированных полимеров были определены альтернативным способом: на основании спектров ЯМР 1H образцов с использованием описанной выше методики.

Исследование термочувствительности полимеров

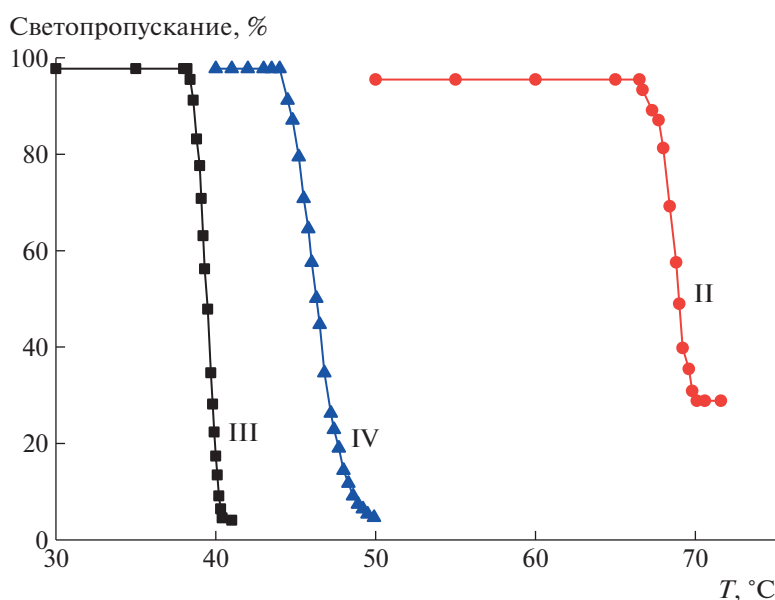
Поли(2-оксазолин)ы, содержащие алкильные заместители в боковых цепях (за исключением метильного), проявляют термочувствительные свойства в водных растворах. Температура их фазового расслоения варьируется в зависимости от длины алкильного заместителя. Кроме того, изменение гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекулы может происходить при введении массивного центра ветвления в структуру звездообразных поли(2-оксазолин)ов, а также функциональных концевых групп. В общем случае показано, что температуры фазового расслоения для растворов звездообразных поли(2-оксазолин)ов, как правило, на 10–20°C ниже по сравнению с линейными аналогами, имеющими идентичную молекулярную массу [28–30].

Таблица 2. Характеристики температурно-индуцированных фазовых переходов в растворах синтезированных полимеров

Образец	$t_{cp}, ^\circ C$		$\Delta t, ^\circ C$
	Светопротускание 80%	Светопротускание 50%	
I	–	–	–
II	68.0	69.0	3.5
III	38.9	39.4	2.0
IV	45.2	46.3	6.0

В настоящей работе фазовые переходы в водных растворах синтезированных полимеров массовой концентрацией 0.5% исследовались турбидиметрическим методом. Полученная зависимость светопропускания растворов полимеров от температуры изображены на рис. 5. Точки помутнения растворов t_{cp} были определены в соответствии с предложенными рекомендациями [31] как значения температуры, при которых светопропускание водного раствора снижается до 80 и 50% (табл. 2).

Установлено, что звездообразный поли(2-метил-2-оксазолин) вследствие высокой гидрофильности полимерных цепей не проявляет термочувствительности, несмотря на наличие гидрофобного каликсаренового ядра и углеводородных спейсеров. Для полимеров на основе 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов (образцы II–IV) точки помутнения растворов t_{cp} были обнаружены в температурном диапазоне 38–69°C. Полученные значения близки к показателям температуры фазовых переходов для звездообразных по-

**Рис. 5.** Зависимость светопропускания растворов полимеров I, II и III от температуры для водных растворов поли(2-алкил-2-оксазолин)ов.

ли(2-оксазолин)ов с каликс[8]ареновым центром ветвления иной конфигурации, которые обсуждались в предыдущей работе [12]. Довольно широкие температурные интервалы фазовых переходов для образцов II–IV, превышающие 1°C, обусловлены большими по величине показателями дисперсности D , не характерными для полимеризации, протекающей по живому механизму ($D = 1.1–1.4$). Причиной таких отклонений предположительно является замедленное инициирование полимеризации.

Определение критической концентрации мицеллообразования

Подобно линейным аналогам звездообразные амфифильные полимеры способны самоорганизовываться в разбавленных водных растворах. Ассоциация звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а в водных растворах рассмотрена методом солюбилизации гидрофобного красителя, светопоглощение которого чувствительно к микроокружению [32]. В ряде исследований это свойство использовалось для определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) низкомолекулярных и полимерных поверхностно-активных веществ [33–36]. В качестве гидрофобного красителя чаще всего использовался 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, степень светопоглощения которого ($\lambda_{max} = 356$ нм) минимальна в воде, но увеличивается в гидрофобных средах. Однако сообщалось и об успешном применении других красителей [37].

В настоящей работе для этой цели был использован органический краситель куркумин 1,7-бис-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,6-гептадиен-3,5-дион – аналог синтетических азокрасителей, обладающий сходным с дифенилгексатриеном строением (максимум поглощения $\lambda_{max} = 340$ нм) и коэффициентом экстинкции [38]. Для установления процессов агрегации и мицеллообразования макромолекул исследовались спектры поглощения водных растворов, содержащих одинаковую концентрацию 2.7×10^{-6} моль/л куркумина и варьируемую в диапазоне $3 \times 10^{-6}–7.5 \times 10^{-3}$ г/мл концентрацию поли(2-изопропил-2-оксазолин)а (рис. 6а). Как видно на рис. 6б, на зависимости интенсивности светопоглощения от концентрации полимера в растворе могут быть условно выделены три области. В первой области, соответствующей сильно разбавленным растворам полимера, прослеживается снижение интенсивности поглощения красителя. Известно, что такой характер изменения спектра свидетельствует о формировании молекулярных комплексов между красителем и амфифильным полимером, выполняющим роль поверхностно-активного вещества [39–43]. Начиная с определенной концентрации макромолекул в растворе, происходит увеличе-

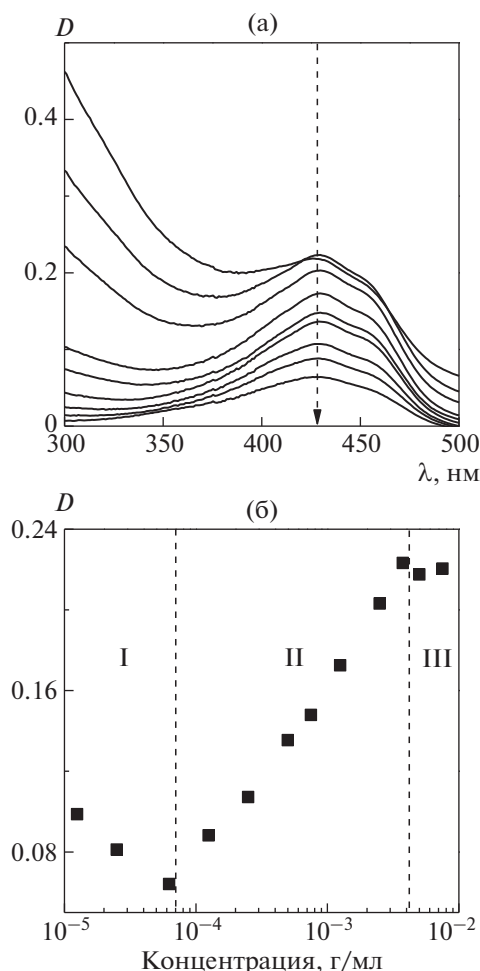


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов с содержанием полимера в диапазоне $6 \times 10^{-5}–5 \times 10^{-3}$ г/мл (а) и зависимость интенсивности светопоглощения при $\lambda_{max} = 430$ нм от концентрации полимера в растворе (б).

ние интенсивности поглощения, свидетельствующее о том, что молекулы красителя находятся в другом микроокружении (сольватохромный эффект). Предположительно в этой концентрационной области (область II) в растворе начинается образование мицелл [44–46]. Данное утверждение хорошо согласуется с результатами исследования водных растворов звездообразных поли(2-оксазолин)ов и поли(2-оксазин)ов методом статического светорассеяния [47, 48]. Известно, что в умеренно разбавленных растворах подобных амфифильных полимеров присутствуют ассоциаты с гидродинамическими радиусами в диапазоне 10–100 нм. В третьей области возникает насыщение кривой зависимости, но дальнейшего увеличения интенсивности поглощения не происходит, что свидетельствует об окончании процесса солюбилизации красителя мицеллами и завершении процесса формирования мицелл.

В соответствии с предложенной методикой [32], значение ККМ было определено как точка

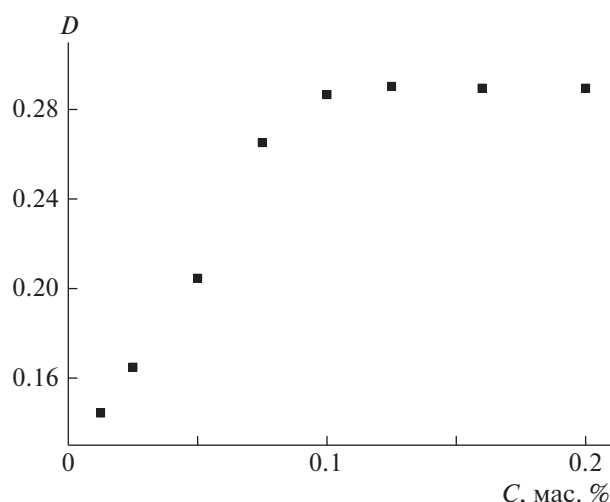


Рис. 7. Зависимость интенсивности светопоглощения в максимуме $\lambda_{max} = 368$ нм от массовой доли куркумина, добавленного в раствор полимерного ПАВ.

пересечения касательных к кривой в областях I и II – $C_{ККМ} = 6.25 \times 10^{-5}$ г/мл.

Определение солюбилизирующей способности полимера

Как было показано выше, макромолекулы поли(2-изопропил-2-оксазолин)а находятся в агрегированном мицеллярном состоянии в широкой области концентрации водных растворов, ограниченной ККМ снизу и пределом растворимости полимера сверху (0.01–0.015%). Известно, что амфифильные полимеры и другие поверхностно-активные вещества способны солюбилизовать нерастворимые в воде липофильные вещества при концентрации выше ККМ, увеличивая их растворимость в водных средах. Это свойство может быть использовано в фармакологии для повышения растворимости гидрофобных лекарственных веществ. К таким веществам, в частности, относится куркумин, который обладает потенциальными противовоспалительным и противоопухолевым действиями, однако имеет ограниченную применимость вследствие низкой водорастворимости [49, 50].

В связи с этим, в настоящей работе была проведена оценка солюбилизирующей способности

звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а по отношению к куркумину, растворимость которого в воде не превышает 0.6 мкг/мл [51]. На рис. 7 видно, что при растворении куркумина в водном растворе полимера наблюдается область насыщения, позволяющая рассчитать предельную концентрацию солюбилизованного куркумина.

Солюбилизирующую способность поверхностно-активных веществ обычно характеризуют мольным коэффициентом солюбилизации при насыщении R_m , который рассчитывается по формуле:

$$R_m = \frac{n_s - n_w}{c - C_k}, \quad (3)$$

где n_s, n_w – полная растворимость солюбилизата и его растворимость в воде соответственно, c – общая концентрация ПАВ в водном растворе, C_k – критическая концентрация мицеллообразования ПАВ [52].

Другим существенным параметром является мольный коэффициент распределения солюбилизата между мицеллами и дисперсионной средой K_m :

$$K_m = \frac{R_m(1 - C_k)}{n_w} \quad (4)$$

Отметим, что расчеты солюбилизирующей способности в настоящей работе носят лишь оценочный характер, так как не представляется возможным определить точную молекулярную массу полимерного ПАВ. Тем не менее было использовано расчетное значение, взятое на основе средневесовой молекулярной массы лучей звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а. Приведенные в табл. 3 значения R_m и K_m в сравнении с солюбилизацией куркумина классическими катионными ПАВ [53], позволяют сделать вывод об эффективности применения звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а в качестве солюбилизатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтетический потенциал химии поли(2-алкил-2-оксазолин)ов может быть существенно дополнен использованием мультифункциональных инициаторов на основе каликсареновых макроциклов. При этом иницирующие полимеризацию сульфонилхлоридные группы могут быть введены

Таблица 3. Солюбилизирующая способность куркумина в водных растворах

ПАВ	ККМ, л/моль	R_m	$\log K_m$
Полимер III	1.19×10^{-6}	0.151	4.967
DiDDAB : DDAB (1 : 1)	6.04×10^{-4}	0.069	5.155
DMDTAB : DDAB (1 : 1)	4.89×10^{-4}	0.037	4.898
DODAB : DDAB (1 : 1)	3.42×10^{-4}	0.066	5.137

Примечание. DiDDAB – ди(додецил)диметиламмоний бромид, DDAB – додецилэтилдиметиламмоний бромид, DMDTAB – диметилди(тетрадецил)аммоний бромид, DODAB – ди(октадецил)диметиламмоний бромид.

не только в верхний, но и в нижний кольцевой обод каликсарена, позволяя изменять конфигурацию центра ветвления звездообразного полимера.

Синтезированные амфифильные звездообразные поли(2-оксазолин)ы проявляют термочувствительные свойства в водных растворах и могут быть использованы для солубилизации гидрофобных органических соединений, что делает перспективным их применение в различных сферах деятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта (код проекта 19-33-90002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goddard P., Hutchinson L.E., Brown J., Brookman L.J. // J. Controlled Release. 1989. V. 10. P. 5.
- Maechling-Strasser C., Dejardin P., Galin J.C., Schmitt A., House-Ferrari V., Sebille B., Mulvihill J.N., Cazenave J.P. // J. Biomed. Mater. Res. 1989. V. 23. P. 1395.
- Weber C., Hoogenboom R., Schubert U.S. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 686.
- Hoogenboom R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 7978.
- Sadamatsu H., Hanada T., Morisada S., Kawakita H., Ohto K. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2016. V. 84. P. 87.
- Izatt R.M., Lamb J.D., Hawkins R.T., Brown P.R., Izatt S.R., Christensen J.J. // J. Am. Soc. 1983. V. 105. P. 1782.
- Da Silva E., Lazar A.N., Coleman A.W. // J. Drug Delivery Sci. Technol. 2004. V. 14. P. 3.
- Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 3–4. P. 142.
- Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Coll. Polym. Sci. 2015. V. 293. № 1. P. 239.
- Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Soft Materials. 2016. V. 14. № 1. P. 15.
- Nekrasova T.N., Ananeva T.D., Pautov V.N., Tenkovtsev A.V. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 3. P. 324.
- Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 307.
- Munch J.H., Gutsche C.D. // Org. Syn. 1990. V. 68. P. 243.
- Shinkai S., Arimura T., Araki K., Kawabata H., Satoh H., Tsubaki T., Manabe O., Sunamoto J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1989. V. 1. P. 2039.
- Hwang K.M., Qi Y.M., Liu S.-Y., Lee T.C., Choy W., Chen J. Pat. 54099959 USA. 1995.
- Rekkab S., Lahouel M., Ben Hadda T., Felix C., Kabouche Z. // C. R. Chimie. 2013. V. 16. P. 672.
- Kabalka G.W., Varma M., Varma R.S. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 12. P. 2386.
- Ballistreri F.P., Cantone A., Maccarone E., Tomaselli G.A., Tripolone M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1981. V. 2. P. 438.
- Organisch-Chemische Experimentierkunst / Eds. by G. Hilgetag, A. Martini. Leipzig: Verlag, 1964.
- Rigby W. // J. Chem. Soc. 1956. P. 2550.
- Blokhin A.N., Razina A.B., Parilova E.V., Tenkovtsev A.V. // Vestn. SPbSU. Ser. 4. 2015. V. 2. № 4. P. 357.
- Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.
- Matyjaszewski K. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
- Vergaelen M., Verbraeken B., Monnery B.D., Hoogenboom R. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 825.
- Verbraeken B., Monnery B.D., Lava K., Hoogenboom R. // Eur. Polym. J. 2017. V. 88. P. 451.
- Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Brandli C., Schroer J., Schubert U.S. // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 1. P. 98.
- Angot S., Murthy K.S., Taton D., Gnanou Y. // Macromol. 2000. V. 33. P. 7261.
- Lambermont-Thijs H.M.L., Fijten M.W.M., Schubert U.S., Hoogenboom R. // Aust. J. Chem. 2011. V. 64. P. 1026.
- Brummelhuis N., Schlaad H. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1180.
- Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebicka B., Dworak A. // Polym. Int. 2011. V. 60. P. 1001.
- Zhang Q., Weber C., Schubert U.S., Hoogenboom R. // Mater. Horiz. 2017. V. 4. P. 109.
- Momekova D., Budurova D., Drakalska E., Shenkov S., Momekov G., Trzebicka B., Lambov N., Tashev E., Rangelov S. // Int. J. Pharmaceut. 2012. V. 436. P. 410.
- Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2414.
- Chattopadhyay A., London E. // Anal. Biochem. 1984. V. 139. P. 408.
- Halacheva S., Rangelov S., Tsvetanov C.B. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6845.
- Scherlund M., Brodin A., Malmsten M. // Int. J. Pharm. 2000. V. 211. P. 37.
- Lebed A.S., Yefimova S.L., Guralchuk G.Ya., Sorokin A.V., Borovoy I.A., Malyukin Yu.V. // Biophysichny Vestn. 2010. V. 24. P. 46.
- Nong H.V., Hung L.X., Thang P.N., Chinh V.D., Vu L.V., Dung P.T., Trung T.V., Nga P.T. // SpringerPlus. 2016. V. 5. P. 1147.
- Diaz Garcia M.E., Sanz-Medel A. // Talanta. 1986. V. 33. № 3. P. 255.
- Forte-Tavcer P. // Dyes Pigments. 2004. V. 63. P. 181.
- Göktürk S., Tuncay M. // Spectrochim. Acta. A. 2003. V. 59. P. 1857.
- Göktürk S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2005. V. 169. P. 115.
- Ishchenko A.A., Shapovalov S.A. // J. Appl. Spectroscopy. 2004. V. 71. № 5. P. 605.
- Bielska M., Sobczynska A., Prochaska K. // Dyes Pigments. 2009. V. 80. P. 201.
- Akbas H., Taner T. // Spectrochim. Acta. A. 2009. V. 73. P. 150.
- Sato H., Kawasaki M., Kasatani K., Nakashima N., Yoshihara K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 3588.
- Amirova A., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 4. P. 472.
- Kirila T.U., Smirnova A.V., Filippov A.S., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Eur. Polym. J. 2019. V. 120. P. 109215.
- Aggarwal B.B., Harikumar K.B. // Int. J. Biochem. Gell Biology. 2009. V. 41. № 1. P. 40.
- Patel V.B., Misra S., Patel B.B. // Nutrition Cancer. 2010. V. 62. № 7. P. 958.
- Kurien B.T., Singh A., Matsumoto H., Scofield R.H. // ASSAY Drug Development Technol. 2007. V. 5. № 4. P. 567.
- Bhat P.A., Dar A.A., Rather G.M. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 1271.
- Kumar A., Kaur G., Kansal S.K., Chaudhary G.R., Mehta S.K. // Food Chem. 2016. V. 199. P. 660.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(14+64):539.199

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ОЛИГОГЛИЦЕРИНЫ И ФОТОХРОМНЫЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. С. С. Голубков^{a,*}, О. В. Баранов^a,
Т. М. Валова^b, В. А. Барачевский^{b,c}, А. Ю. Гервальд^d

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^b Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук
119421 Москва, ул. Новаторов, 7А, Россия

^c Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме Российской академии наук
119333 Москва, ул. Вавилова, 44, Россия

^d МИРЭА Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

*e-mail: GolSerg97@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Получены новые фотохромные композиции на основе сверхразветвленного олигоглицерина, ковалентно связанного с сополимером метилметакрилата и малеинового ангидрида. При облучении таких композиций УФ-светом происходят обратимые фотоиндуцированные превращения между циклической спиропирановой и открытой мероциановой формами фотохромного спиропирана. Исследована кинетика темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы в исходное состояние соединения, заключенного в данной полимерной матрице. Показана эффективность использования разветвленных соединений с относительно низкой молекулярной массой для получения фотохромных полимеров с высокой скоростью темновой релаксации. Обнаружено резкое увеличение времени темновой релаксации полимерной композиции с высокомолекулярным олигоглицерином, введенным в полимерную матрицу.

DOI: 10.31857/S2308113921010034

Фотохромные соединения, обратимо изменяющие окраску и другие физико-химические свойства под действием света, приобретают все большую значимость для применения в инновационных разработках, в частности для изготовления светомодулирующих устройств с автоматическим обратимым изменением светопропускания в соответствии с освещенностью [1]. В большинстве случаев для изготовления фотохромных мате-

риалов этого назначения используют полимерные связующие. В состав материалов обычно входят фотохромные соединения из класса спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов) или хроменов в бесцветной форме А, которая под действием УФ-света испытывает диссоциацию связи –С–О– в пирановом фрагменте и последующую темновую *цис-транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы В [1]:

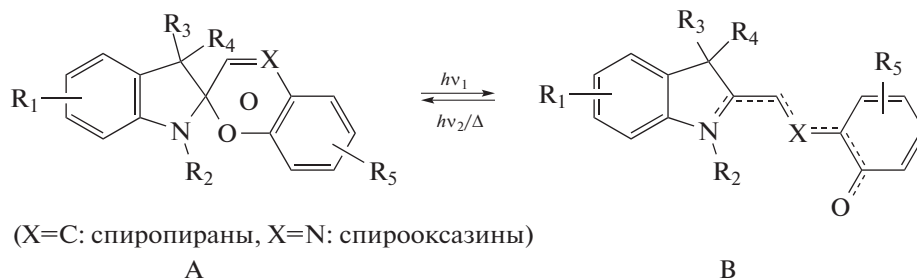


Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных полимерных пленок

Образец	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм	$\Delta D_B^{\text{макс}}$	$\Delta D_B^{\text{макс}}/D_A^{\text{макс}}$	A_1/A_2	$k_1 \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_2 \times 10^3, \text{c}^{-1}$
I	370	0.45	590	2.19	4.9	2.04	0.5	3.0
II	370	0.79	580	1.92	2.4	2.90	0.9	6.8
III	375	0.71	580	1.90	2.7	2.00	0.3	3.3

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длина волн максимумов полос поглощения исходной циклической (в ультрафиолетовой спектральной области) и фотоиндуцированной мероцианиновой формы (в видимой спектральной области) спиропирана; $D_A^{\text{макс}}$ и $\Delta D_B^{\text{макс}}$ – величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходной циклической формы и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы спиропирана; A_1 и A_2 – предэкспоненциальные множители; k_1 и k_2 – константы скорости темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана в исходную циклическую форму.

Возвращение в исходное состояние А осуществляется либо спонтанно, либо при облучении видимым светом, поглощаемым мероцианиновой формой В. Скорость реакции темнового обесцвечивания возрастает при нагревании фотохромной системы.

Вследствие фотоиндуцированного изменения длины и структуры молекулы процесс темновой релаксации мероцианиновой формы В в исходное состояние А зависит от пространственных затруднений. По этой причине темновая релаксация мероцианиновой формы спиросоединений в растворах осуществляется с большей скоростью, чем в полимерных слоях. Многочисленные работы посвящены исследованиям различных полимерных матриц для фотохромных соединений: кремнийорганических [2], полиметилметакрилатных [3–5], из волоконистых материалов [6, 7].

На основании анализа данных литературы можно сделать вывод, что для разработки светомодулирующих полимерных фотохромных материалов требуются полимерные матрицы с большим свободным молекулярным объемом. В таких матрицах скорость спонтанной релаксации мероцианиновой формы может увеличиться. Среди многих испытанных нами полимерных связующих наилучшие результаты были получены для фотохромных полимерных пленок на основе амидосодержащего акрилового сополимера АС-А [8].

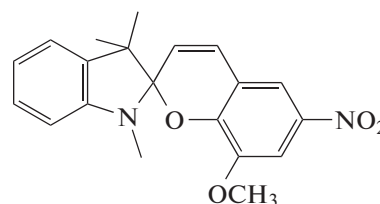
В последнее время растет интерес к использованию разветвленных полимеров в фотохимии [9, 10]. Полимеры разветвленного строения могут обеспечить получение большого свободного объема в полимерной матрице, который позволит повысить скорость темновой релаксации фотохромных спиросоединений. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка улучшения релаксационных свойств фотохромных полимерных материалов путем использования сверхразветвленных полимеров.

Для изготовления фотохромных полимерных покрытий был выбран метод получения полимер-

ной матрицы с хорошими оптическими свойствами на основе функциональных сополимеров метилметакрилата, модифицированных через ковалентное связывание сверхразветвленными олигоглицеринами.

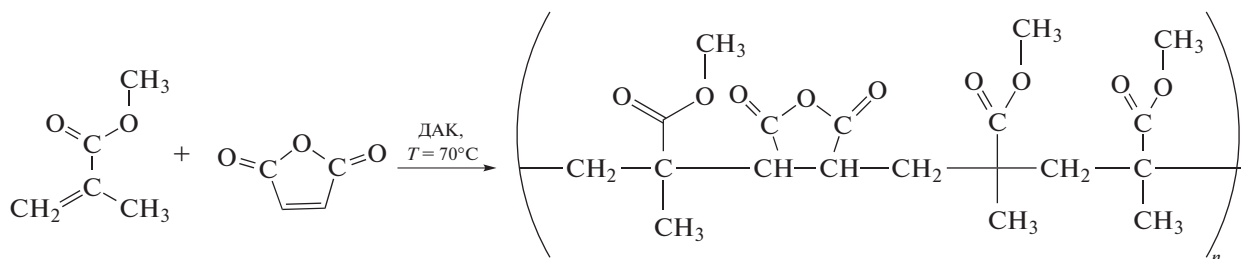
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельным фотохромным соединением служил коммерчески доступный спиропиран СП-1



Фотохромную пленку I (табл. 1) на основе амидосодержащего сополимера АС-А [11], которую использовали для сравнения, получали методом полива из раствора в смеси ацетонитрила и толуола. Приготовленные полимерные композиции наносили на кварцевые стекла методом полива, сушили при комнатной температуре в темном месте до полного испарения растворителя, а затем досушивали в сушильном шкафу при 60°C в течение 60 мин.

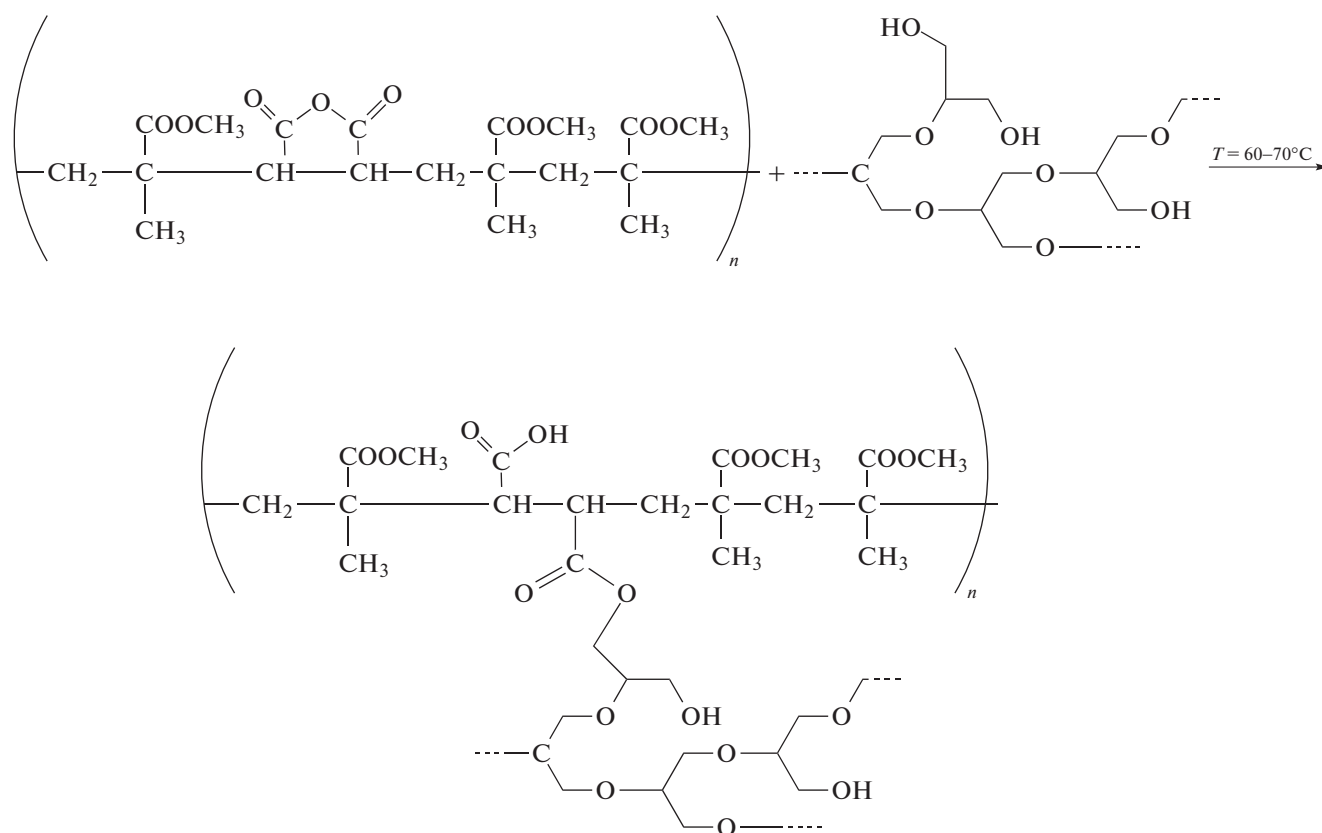
Для синтеза полимерных матриц на основе сверхразветвленных полимеров применяли малеиновый ангидрид (“Aldrich” 99%) (МА) без предварительной очистки, метилметакрилат (“Aldrich” 98%) (ММА), предварительно перегнанный для удаления стабилизатора, ДАК (“Aldrich” 99%). В качестве сверхразветвленных соединений использовали синтезированные ранее в Институте элементоорганических соединений РАН разветвленные олигоглицерины с $M = 650$ и 3.5×10^3 [12]. Синтезы проводили в соответствии со схемой



В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 9 г (0.09 моля) ММА, в нем растворяли 0.98 г (0.01 моля) МА и 0.1 г ДАК. Смесь нагревали на водяной бане до 70°C при постоянном перемешивании. Реакцию проводили до затвердевания смеси. Полученный полимер растворяли в ТГФ и пересаждали в гексан.

Молекулярная масса полимерной матрицы составляла 5.5×10^4 , что позволяет создавать полимерные покрытия с оптимальными физико-химическими характеристиками. Соотношение в сополимере звеньев ММА : МА = 8 : 1.

Дальнейшую модификацию матрицы разветвленным соединением осуществляли по схеме



К раствору в ТГФ, содержащему 0.4 г сополимера ММА и МА, добавляли 0.216 г растворенного в ТГФ низкомолекулярного олигоглицерина ($M = 600$). Полученный раствор при постоянном перемешивании прогревали в течение 5 ч на водяной бане при 70°C. Затем из него отгоняли растворитель до высокой вязкости, с последующим пересаживанием в гексан для очистки от непрореагировавших компонентов. Из полученной полимерной матрицы готовили 10%-ный раствор в

ТГФ и наносили покрытия на стеклянную подложку.

Образец фотохромного покрытия II (табл. 1) на основе описанной полимерной матрицы получали по приведенной выше методике с добавлением фотохромного спиропирана СП-1. Покрытие отливали из 10%-ного раствора полимера в ТГФ и высушивали в темноте до полного высыхания.

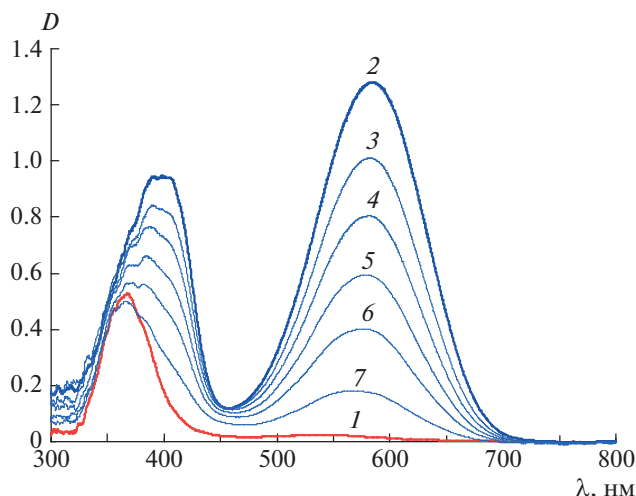


Рис. 1. Спектры поглощения полимерного образца I до облучения (1), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2) и в процессе последующей темновой релаксации (3–7).

Образец III (табл. 1) получали, следующим образом: 0.6 г сополимера ММА и МА растворяли в 3 мл ДМФА и к нему приливали 0.33 г олигоглицерина с $M = 3.5 \times 10^3$, растворенного в 4 мл ДМФА. Смесь выдерживали на водяной бане при температуре 80°C при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 5 ч. По завершении раствор полимера заливали в диализный мешок (размер пор 22–24 КДа) для удаления непрореагировавшего олигоглицерина. Диализ проводили при постоянном перемешивании 2 дня. Полученный после диализа раствор полимерной матрицы использовали для отливки покрытий, предварительно определив содержание полимера в нем. Пленки высушивали в сушильном шкафу в течение 1 суток при 75°C .

Концентрация фотохромного соединения СП-1 во всех фотохромных полимерных пленках составляла 3 мас. % от массы сухого полимера.

Спектрально-кинетические исследования образцов изготовленных фотохромных полимерных пленок проводили на спектрофотометре “Ocean Optics USB2000” и кинетической установке, созданной на его основе.

Фотохромные превращения осуществляли под действием излучения ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-8 фирмы “Namamatsu”. Для фотоокрашивания пленок использовали светофильтр УФС-1, выделяющий УФ-свет из излучения осветителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено фотоиндуцированное и спонтанное изменение спектров поглощения фо-

тохромного спиропирана СП-1 в пленке на основе сверхразветвленного полимера (образец II). В исходном спектре поглощения циклической формы спиропирана наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 370 нм (кривая 1). Под действием УФ-излучения в видимой области появляется новая полоса поглощения при 580 нм (кривая 2), интенсивность которой после выключения света понижается вследствие темновой релаксации фотоиндуцированного мероцианинового изомера в исходную циклическую форму (кривые 3–7). Аналогичные фотоиндуцированные спектральные изменения наблюдаются и для остальных исследованных фотохромных пленок (табл. 1). Следует, однако, отметить, что фотохромная пленка на основе сополимера АС-А обладает большей чувствительностью к УФ-излучению, оцениваемой по соотношению $\Delta D_{\text{В}}^{\text{макс}} / D_{\text{А}}^{\text{макс}}$.

Кинетика темнового спонтанного обесцвечивания спиропирана СП-1 во всех исследованных полимерных матрицах хорошо описывается двухэкспоненциальной кривой, обусловленной, как известно [13], дисперсионным характером процесса темновой релаксации мероцианиновой формы спиропирана СП-1. Наличие двух констант скоростей связано со структурной неоднородностью (различным свободным объемом) полимерной матрицы, окружающей фотохромную молекулу. Из рис. 2 и табл. 1 следует, что скорость темновой релаксации для фотохромной пленки II выше, чем для фотохромных покрытий III и I. Резкое замедление темновой релаксации мероцианиновой формы спиропирана СП-1, наблюдаемое для образцов III, можно объяснить увеличением доли поперечных сшивок в полимерной матрице, приводящей к пространственным затруднениям превращения мероцианиновой формы в исходное соединение спиропирана. Исходя из этого, можно сделать вывод о влиянии пространственной сетки на кинетику темновой релаксации фотохромных соединений спиропиранового типа.

Таким образом, впервые разработана методика получения фотохромных полимерных композиций на основе матриц, содержащих сверхразветвленные олигоглицерины, которые обеспечивают увеличение скорости темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиро соединений в исходное состояние по сравнению с ранее разработанной и используемой на практике полимерной матрицей на основе сополимера АС-А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по программе ПРАН № 14 (в части получения и характеристики образцов фотохромных покрытий) и по Государственному заданию Федерального научно-исследова-

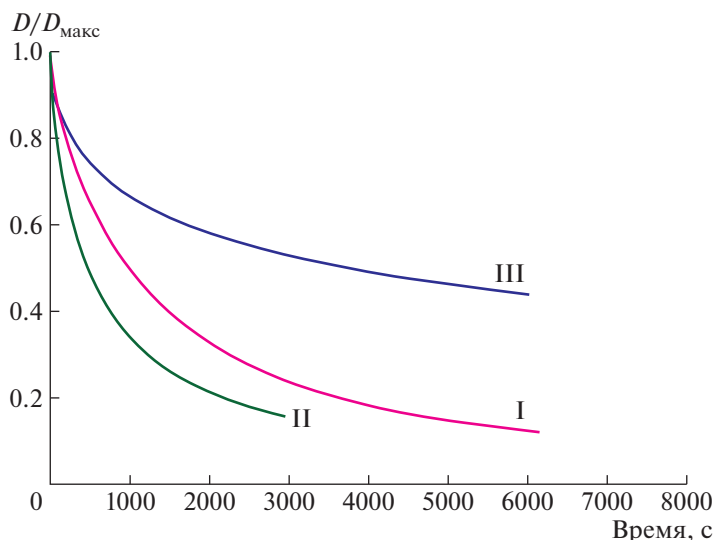


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые темного спонтанного обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы спиропирана СП-1 в сополимере АС-А (I) и в полимерных покрытиях на основе сверхразветвленных полиглицеринов (II, III).

тельского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук (в части исследования фотохромных превращений).

Полученные сополимеры на основе ММА и олигоглицеринов были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by H. Tian, J. Zhang. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
2. Rodlovskaya E.N., Izmailov B.A., Vasnev V.A., Komarova L.I., Luiksaar S.I., Krayushkin M.M., Barachevskii V.A., Kobeleva O.I., Valova T.V. // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 5–6. P. 352.
3. Mutoh K., Kobayashi Y., Abe J. // Dyes Pigments. 2017. V. 137. P. 307.
4. Feczko T., Varga O., Kovacs M., Vidoczy T., Vancina B. // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 222. P. 293.
5. Rego J.K.M.A., Nascimento J.H.O., Agrwal P., Melo T.J.A., Costa M.C.B., Ito E.I. // Dyes Pigments. 2017. V. 142. P. 350.
6. Cheng T., Lin T., Brady R., Wang X. // Fibers Polymers. 2008. V. 9. № 3. P. 301.
7. Nechwatal A., Kosan B., Nicolai M. // AATCC Rev. 2013. V. 13. № 1. P. 51.
8. Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Валова Т.М., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Грачев В.П., Алдошин С.М. // Рос. хим. журн. 2016. Т. 60. № 4. С. 24.
9. Zhu Z., Li Z., Tan Y., Li Z., Li Q., Zeng Q., Ye C., Qin J. // Polymer. 2006. V. 47. P. 7881.
10. Wu W., Huang L., Xiao L., Huang X., Tang R., Ye C., Qin J., Li Z. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 6520.
11. Сополимер АКТУ 2216-009-95611404-2006. <http://www.viragkzn.ru/pages/akrilovye-sopolimery-dlya-industrialnykh-krasok.html>
12. Frey H., Haag R. // Revs Molec. Biotechnol. 2002. V. 90. P. 257.
13. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Ed. by J.C. Crano, R.J. Gugliemetti. New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 1999. V. 2.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:533.15

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ
5-(МЕТОКСИМЕТИЛ)НОРБОРНЕНА:
СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Д. А. Алентьев^{a,b,*}, Д. П. Зарезин^b, М. А. Рудакова^b,
Р. Ю. Никифоров^b, Н. А. Белов^b, М. В. Бермешев^b

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

На основе коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола по реакции Вильямсона синтезирован 5-(метоксиметил)норборнен. Изучена его аддитивная полимеризация, найдены условия, при которых с хорошим выходом образуется высокомолекулярный продукт. Исследованы газотранспортные свойства синтезированного аддитивного полинорборнена для широкого набора газов (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄). На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии наличия простой эфирной группы в боковой цепи полинорборненов на их газотранспортные свойства. Показано, что простая эфирная группа способствует снижению уровня газопроницаемости и увеличению селективности разделения газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄.

DOI: 10.31857/S2308113921010010

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых подходов к дизайну материалов для полимерных газоразделительных мембран является важной задачей химии высокомолекулярных соединений. Полимеры на основе производных норборнена – удобные объекты для решения этой задачи, поскольку норборнены обладают богатой химией и способны активно вступать в полимеризацию по трем различным направлениям, позволяя получать большое разнообразие полимерных структур [1]. Одной из наиболее актуальных задач мембранной технологии является разработка высокоэффективных мембран для выделения углекислого газа из промышленных газовых потоков. В последние годы активно развивается подход к созданию полимеров с повышенной селективностью газоразделения CO₂/N₂, основанный на введении в боковую цепь полинорборненов заместителей, содержащих алкоксисилильные и простые эфирные фрагменты [2–7]. Так, аддитивный политрициклононен, содержащий триметоксисилильные группы в боковой цепи, имел селективность газоразделения CO₂/N₂, равную 36, причем данные для этого полимера находились выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона для па-

ры газов CO₂/N₂ [2]. В работе [5] было показано, что введение в триалкоксисилильную группу дополнительных простых эфирных фрагментов способствует увеличению растворимости CO₂ и соответственно, повышению селективности газоразделения CO₂/N₂. Позднее на примере аддитивного полинорборнена, содержащего 2-метоксизокси-группы в боковой цепи, было показано, что фрагменты С–О сами по себе, без наличия кремнийорганических групп, способствуют увеличению проницаемости углекислого газа [7]. Соединения, применяемые в указанных работах как мономеры, сложны в синтезе и требуют наличия дорогостоящих исходных реагентов. В связи с этим разработка более простых подходов к синтезу мономеров, содержащих фрагменты С–О, является актуальной задачей. В настоящей работе с помощью реакции Вильямсона из (5-норборнен-2-ил)метанола был синтезирован 5-(метоксиметил)норборнен [8, 9]. Коммерческая доступность исходного соединения и простота протекания реакции – важные преимущества данного подхода как с точки зрения возможности получения широкого круга мономеров для фундаментальных исследований взаимосвязей структура–свойства, так и с точки зрения потенциальной возможно-

сти применения синтезируемых полимеров. В работе впервые изучена аддитивная полимеризация 5-(метоксиметил)норборнена, исследованы газотранспортные свойства синтезированного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Тetraгидрофуран кипятили над NaOH в течение 4 ч и перегоняли в аргоне, затем дважды по 4 ч кипятили над натрием и перегоняли в аргоне. Хлороформ кипятили 5 ч над CaH₂ и перегоняли в аргоне. (5-Норборнен-2-ил)метанол (85% эндо-изомера, 15% экзо-изомера, "Aldrich") сушили над CaH₂ и перегоняли в аргоне. Метанол, толуол, изопропанол, гидрид натрия, иодистый метил, *тетракис*-[3,5-*бис*-(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF), ацетат палладия, трициклогексилфосфин ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки.

Аддитивную полимеризацию проводили в атмосфере аргона в главбоксе "MBraun".

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре "Avance 600" ("Bruker", США) на рабочих частотах 600 и 150 МГц соответственно для спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. Растворитель CDCl₃. Сигналы в спектрах ЯМР ¹H относили по остаточным протонам в CDCl₃ (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР ¹³C – по центральному пику CDCl₃ (77.00 м.д.).

Молекулярную массу оценивали методом ГПХ на хроматографе высокого давления "Waters", оснащенном рефрактометрическим детектором. Колонка – Microgel mix 1–5 мкм 500 мм × 7.7 мм Chrompack. Растворитель хлороформ, объем пробы 100 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг/мл. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам, $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$.

Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре "TA-4000" ("Mettler Toledo", США) с ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе "TGA/DSC 1" ("Mettler Toledo") в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температур от 30 до 1000°C.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX ("Bruker", США) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Плотность полимера определяли методом гидростатического взвешивания в изопропанолу по методике, описанной в работе [10], а также на

пикнометре "Ultrapur 1200e" (рабочий газ гелий, объем измерительной ячейки 4.5 см³).

Синтез мономера 5-(метоксиметил)норборнена

Трехгорлую круглодонную колбу на 150 мл, снабженную обратным холодильником, заполняли аргоном, используя стандартную методику Шленка. В колбу помещали 1.9 г (48 ммоль, 1.2 экв.) 60%-ной суспензии гидрида натрия в минеральном масле, промывали ее абсолютным тетрагидрофураном (3 раза по 15 мл), приливали 50 мл абсолютного тетрагидрофурана и 5 г (40 ммоль) (5-норборнен-2-ил)метанола. Смесь перемешивали в течение 1 ч при кипячении. Затем к реакционной смеси добавляли 6.9 г (48 ммоль, 1.2 экв.) иодистого метила и кипятили в течение 5–6 ч. После завершения реакции реакционную смесь фильтровали и упаривали в вакууме. Продукт очищали с помощью флэш-хроматографии (элюент хлороформ–гексан в соотношении 5 : 1), затем сушили над натрием и перегоняли в вакууме. Выход 4.5 г (81%).

Аддитивная полимеризация 5-(метоксиметил)норборнена

Пример приведен для аддитивной полимеризации 5-(метоксиметил)норборнена при соотношении мономер/катализатор 1000/1. Другие эксперименты выполняли аналогично.

Все процедуры проводили в главбоксе. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в виале смешивали 1.20 мл (1.20×10^{-2} ммоль) раствора Pd(OAc)₂ в абсолютном хлороформе (1.0×10^{-2} М), 1.32 мл (3.96×10^{-2} ммоль) раствора NaBARF в абсолютном хлороформе (3.0×10^{-2} М) и 0.43 мл (1.82×10^{-2} ммоль) раствора трициклогексилфосфина в абсолютном хлороформе (6.0×10^{-3} М). Смесь перемешивали 5 мин. В виалу объемом 8 мл вводили 0.10 г (7.2×10^{-1} ммоль) 5-(метоксиметил)норборнена. Полимеризацию инициировали добавлением 0.43 мл (7.2×10^{-4} ммоль Pd) каталитической смеси. Смесь перемешивали, затем нагревали при 45°C в течение 20 ч, после чего добавляли 1.5 мл абсолютного хлороформа, снова нагревали при 45°C в течение 20 ч. Образовавшийся вязкий раствор осаждали в метанол. Затем полимер отделяли, промывали 3 раза метанолом и сушили в вакууме. Полученный полимер дважды переосаждали из толуола в метанол и сушили в вакууме при 80–90°C до постоянной массы. Выход 0.084 г (84%). $\rho = 1.06 \text{ г/см}^3$ (определенная методом гидростатического взвешивания) 1.15 г/см^3 (определенная на пикнометре). $M_w = 9.0 \times 10^5$, $D = 5.2$.

ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 3.90–2.86 (м., 5H, $\text{CH}_3\text{-O}$; $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.79–0.35 (м., 9H, C(1–7)–H).

ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 59.20–58.10 ($\text{CH}_3\text{-O}$; $\text{CH}_2\text{-O}$); 46.00–29.00 (C(1–7)).

Подготовка полимерных пленок и измерение коэффициентов газопроницаемости

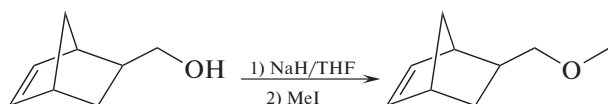
Пленки приготавливали поливом 5%-ного раствора полимера в толуоле в стальной цилиндр с целлофановой пленкой, натянутой на дно. После испарения растворителя пленку выдерживали в вакууме до постоянной массы (остаточное давление при вакуумировании не превышало 1 мм рт. ст.). Толщина пленки 70 мкм.

Коэффициенты проницаемости P и диффузии D газов He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 определяли на установке “Баротрон” при температуре 22°C по методике, описанной ранее [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

Мономер 5-(метоксиметил)норборнен был синтезирован с помощью реакции Вильямсона между (5-норборнен-2-ил)метилатом натрия, полученным из коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола, и иодистым метилом:



Реакция протекала при нагревании в абсолютном тетрагидрофуране в течение 5–6 ч. Полноту протекания реакции контролировали методом газовой хроматографии. В результате целевой мономер был получен с высоким выходом (81%). Синтезированный мономер представляет собой смесь 85% эндо-изомера и 15% экзо-изомера.

Аддитивная полимеризация

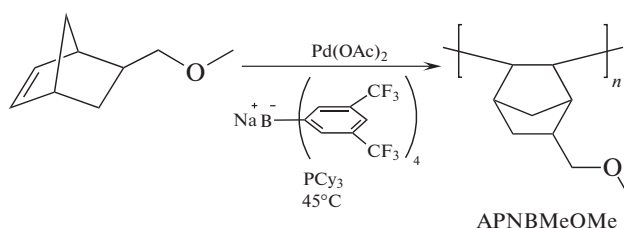
Аддитивную полимеризацию синтезированного мономера осуществляли в присутствии разработанной ранее [12] каталитической системы: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в качестве прекатализатора, борорганический сокатализатор NaBARF , трициклогексилфосфин в молярном соотношении 1 : 5 : 2. Мономер оказался менее активен в аддитивной полимеризации, чем изученные ранее кремнийзамещенные норборнены [12, 13]: при комнатной температуре достигались только невысокие конверсии мономера. При небольшом нагревании (45°C) полимеризация протекала с образованием вязкого раствора в течение 20 ч. Полное завершение

Таблица 1. Условия аддитивной полимеризации 5-(метоксиметил)норборнена

Соотношение мономер : Pd	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	D
500 : 1	94	460	4.4
1000 : 1	84	900	5.2
1500 : 1	62	1300	4.7
3000 : 1	49	1500	4.0

Примечание. Температура реакции 45°C ; молярное соотношение $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: NaBARF : $\text{PCy}_3 = 1 : 5 : 2$; начальная концентрация мономера 0.67 моль/л; время реакции 40 ч.

реакции происходило через 40 ч после инициирования:



Далее путем варьирования соотношения мономер : катализатор (табл. 1) были найдены оптимальные условия полимеризации – соотношение мономер : катализатор = 1500 : 1, концентрация мономера 0.67 моль/л, температура 45°C . При более высоких соотношениях мономер : катализатор выход полимера существенно снизился, при более низких получался полимер с невысокой молекулярной массой. Сравнительно большие значения D обусловлены бимодальными молекулярно-массовыми распределениями, что, вероятно, связано с образованием двух типов активных центров при активации $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Это требует более глубоких исследований.

Структура синтезированного полимера – аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена) (APNBMeOMe) была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Химические сдвиги и форма сигналов свидетельствуют о том, что при полимеризации образовался насыщенный полимер, содержащий боковые метокси-группы. Также были исследованы термические свойства синтезированного аддитивного полимера. По данным ТГА (рис. 2), синтезированный аддитивный полимер является термически стабильным. Его температура разложения (определяемая как температура 5% потери массы) составляет 390°C в атмосфере аргона и 300°C на воздухе. Термическая стабильность APNBMeOMe превышает термическую стабильность аддитивных полинорборненов с триметилсилильными боковыми группами и соизмерима с термической стабильностью аддитивных поли(5-алкилнорборненов) [14]. APNBMeOMe оказался стеклообразным полиме-

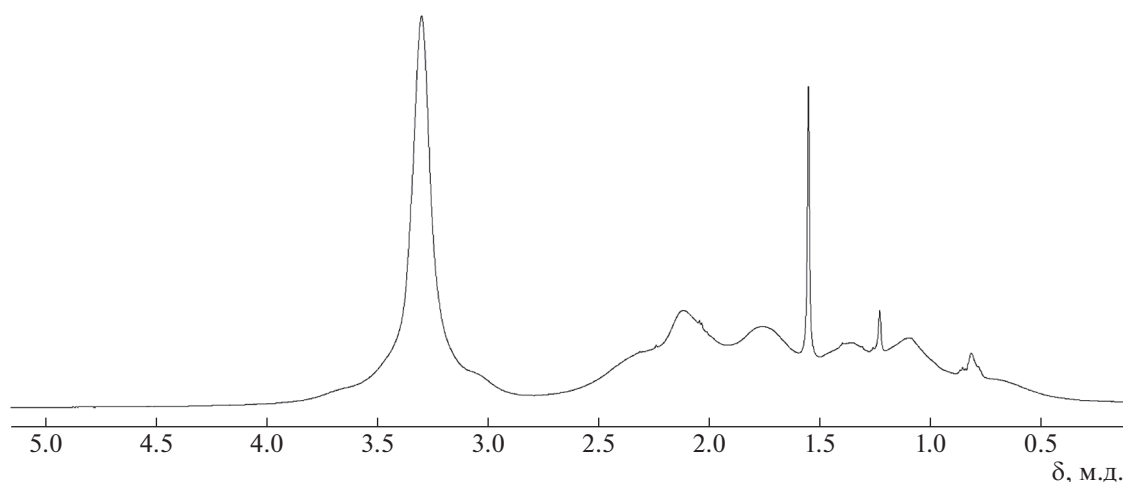


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр APNBNeOMe. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

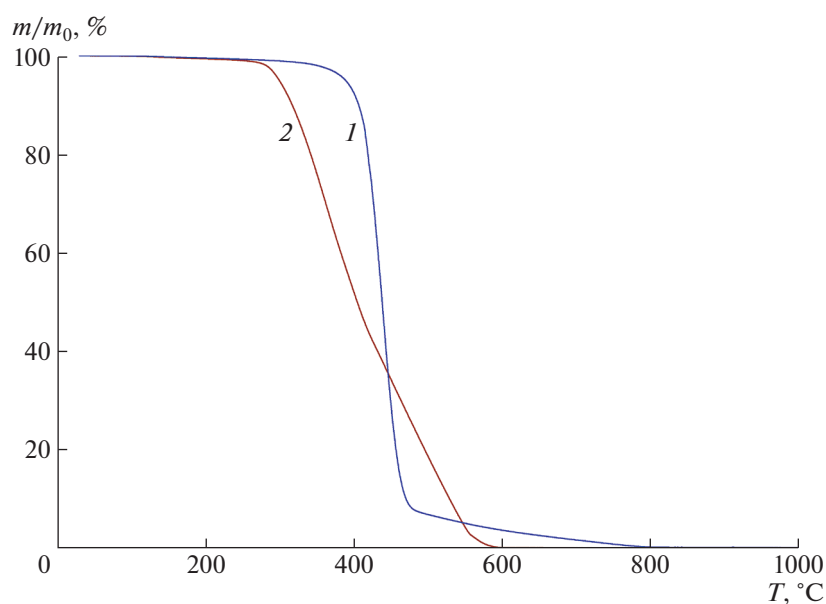


Рис. 2. Кривые ТГА APNBMeOMe в аргоне (1) и на воздухе (2).

ром, а его температура стеклования более 300°C и не наблюдается на ДСК.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный полимер оказался некристаллическим. Его дифрактограмма представлена двумя широкими пиками, характерными для аддитивных полинонборненов (рис. 3): пик при $5^\circ\text{--}12^\circ$, соответствующий расстояниям между цепями либо сегментами, и пик при $17^\circ\text{--}22^\circ$, соответствующий расстояниям между структурными фрагментами в пределах одной цепи. Положения максимумов пиков и отвечающие им расстояния для полимера близки к таковым для аддитивных полинонборненов, содержащих в боковой цепи этильные или эпокси-группы (табл. 2) [15].

Газотранспортные свойства

Для APNBMeOMe были определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 (табл. 3–5). В изученном APNBMeOMe коэффициенты проницаемости легких газов оказались в 4 раза ниже, чем у аддитивного полинонборнена с этильными группами (APNB Et , табл. 3). В то же время они выше соответствующих характеристик для полинонборненов, содержащих родственные по строению и полярности эпокси-группы: в 1–3 раза по сравнению с аддитивным полинонборненом с эпокси-группами в боковой цепи (APNBEO) и в 10–300 раз по сравнению с ранее изученным эпокси-

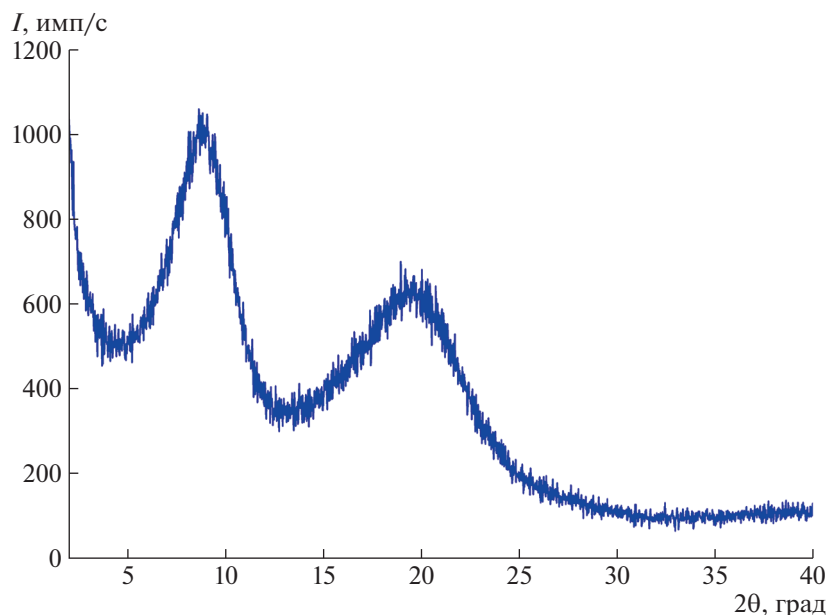


Рис. 3. Дифрактограмма APNBMeOMe.

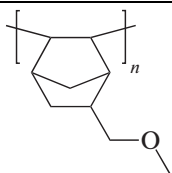
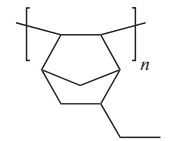
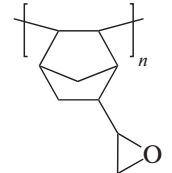
дированным метатезисным полинорборненом (EO-MPNB) [10]. Доля свободного объема в APNBMeOMe, рассчитанная по методу Бонди, составляет 9–16% (в зависимости от метода определения плотности полимера). Необходимо отметить, что в ряду трех аддитивных полимеров (APNBMeOMe, APNBEt, APNBEO) уровень газопроницаемости коррелирует с долей свободного объема. Для синтезированного полимера наблюдается необычное по сравнению с другими полимерами поведение по проницаемости по CO₂. При переходе от этильной группы в боковой цепи аддитивного полинорборнена к метоксиметильной P(CO₂) уменьшается менее значительно (в ~2 раза, в то время как для других газов – в 3–4 раза). Это свидетельствует о том, что наличие в боковой цепи полинорборненов простой эфирной группы благоприятно для транспорта CO₂. Однако из приведенных данных неясно, на какой фактор влияет наличие простой эфирной группы: на коэффициент диффузии или коэффициент растворимости.

Сравнение полученных результатов с ранее опубликованными для незамещенного аддитивного полинорборнена свидетельствуют о том, что введение фрагмента CH₂–O–CH₃ в качестве бокового заместителя приводит к увеличению газопроницаемости. Эффект от введения рассматриваемого фрагмента в полимерную цепь при этом оказался несколько ниже, чем эффект от введения этильной группы (APNBEt).

Снижение уровня газопроницаемости при переходе от полинорборнена с алкильными заместителями к полинорборнену с алкокси-группой

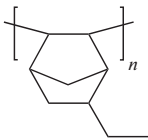
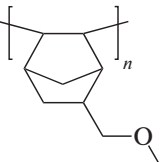
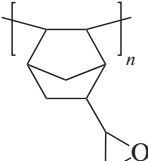
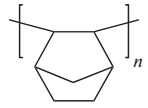
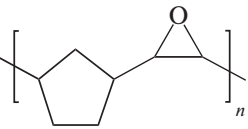
можно объяснить тем, что алкокси-группы являются полярными, что способствует более плотной упаковке макромолекул за счет диполь-дипольных взаимодействий, так же как ранее было обнаружено и для полинорборнена с боковыми эпокси-группами [15]. Из рассмотрения табл. 4 можно сделать вывод, что введение алкокси-группы в боковую цепь APNB приводит к уменьшению коэффициентов диффузии газов (O₂, N₂, CO₂, CH₄) в 1.8–2.5 раза, однако по абсолютному значению они остаются выше коэффициента

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа

Полимер	(2θ) ₁ , °	d ₁ [*] , Å	(2θ) ₂ , °	d ₂ [*] , Å
	8.9	9.9	19.7	4.5
 [16]	8.7	10.1	18.4	4.8
 [16]	8.6	10.2	18.4	4.8

*Расстояние, рассчитанное по уравнению Вульфа–Брэгга: $d = \lambda / 2 \sin(\theta)$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Таблица 3. Коэффициенты газопроницаемости APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

Полимер	FFV*, %	P, Баррер					
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 APNBEt	[15] 19.0	188	310	72	21	390	37
 APNBMeOMe	9.0**, 16.0***	48	80	20	6	180	12
 APNBEO	[15] 9.0	45	67	7.6	3.8	119	7.1
 APNB	[17] 15.0	29	42	6.9	1.5	34	2.6
 EO-MPNB	[10] 15.5	4.5	4.1	0.21	0.031	1.1	0.042

Примечание. 1 Баррер = 10^{-10} см³(н. у.) см см⁻² с⁻¹ см рт.ст.⁻¹

* Доля свободного объема, рассчитанная методом Бонди [18] из плотности и ван-дер-ваальсова объема мономерного звена, рассчитанного методом Аскадского [19].

** Для расчета FFV использовали плотность, определенную на пикнометре и *** методом гидростатического взвешивания.

диффузии D газов для APNBEO и для EO-MPNB. Это указывает на то, что алкокси-группы, обладающие большими вращательными степенями свободы, благоприятствуют диффузии газов в большей степени, чем жесткие эпокси-группы.

Коэффициенты растворимости газов (O₂, N₂, CH₄) подчиняются тем же тенденциям, что и коэффициенты диффузии, и возрастают в ряду APNBEO–APNBMeOMe–APNBEt. Напротив, коэффициент растворимости углекислого газа в этом же ряду убывает. Следовательно, наличие кислородсодержащих групп (простых эфирных либо эпоксидных) действительно способствует повышенной растворимости CO₂ в полимере, и именно этим фактором, а не диффузией, обусловлено особое поведение проницаемости CO₂.

Еще одним доказательством данного факта являются высокие значения селективности растворимости ($S(\text{CO}_2)/S(\text{N}_2)$) для полинорборненов с кислородсодержащими группами, которые изменяются в ряду APNBEt < APNBMeOMe < EO-MPNB < APNBEO (табл. 6). Возможной причиной такого эффекта могут быть специфические взаимодействия молекулы CO₂ и заместителей, содержащих фрагменты C–O.

Для синтезированного полимера идеальные селективности газоразделения по парам газов, содержащим CO₂ (CO₂/N₂, CO₂/CH₄), оказались выше, чем для аддитивного полимера с этильными заместителями (APNBEt) и соизмеримы с указанными параметрами для полимера с эпоксидными группами (APNBEO, табл. 7). Это обуслов-

Таблица 4. Коэффициенты диффузии газов для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

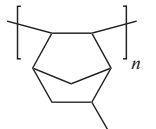
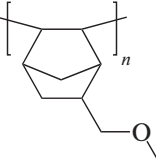
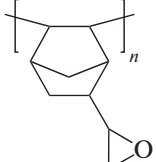
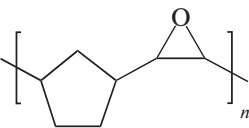
Полимер	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 [15]	59	23	45	10
	30	13	18	5.3
 [15]	18	11	9.1	3.0
 [10]	2.1	0.31	0.35	0.13

Таблица 5. Коэффициенты растворимости газов для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

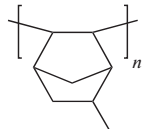
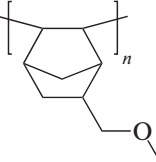
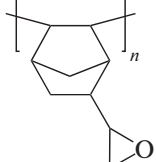
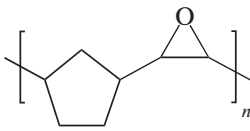
Полимер	$S, \text{см}^3 (\text{н.у.}) \text{см}^{-3} \text{атм}^{-1}$			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
 [15]	0.91	0.69	5.8	2.8
	0.50	0.36	7.5	1.8
 [15]	0.32	0.27	9.9	1.8
 [10]	0.076	0.076	2.36	0.24

Таблица 6. Селективности диффузии и растворимости для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

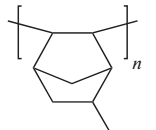
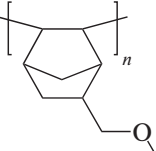
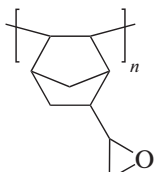
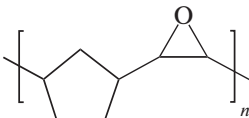
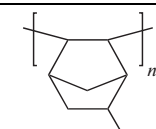
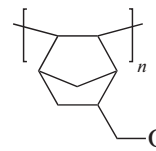
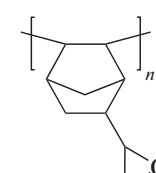
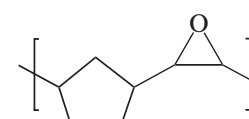
Полимер	D_i/D_j			S_i/S_j		
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
 [15]	2.6	2.0	4.5	1.3	8.4	2.1
	2.3	1.4	3.4	1.4	21	4.2
 [15]	1.6	0.8	3.0	1.2	37.1	5.4
 [10]	6.8	1.1	2.7	1.0	31.0	9.8

Таблица 7. Идеальные селективности газоразделения для APNBMeOMe по сравнению с другими аддитивными полимерами

Полимер	Идеальная селективность газоразделения				
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
 [15]	3.4	16.2	9.2	14.8	8.4
	3.3	30	15	13	6.7
 [15]	2.0	31.3	16.8	17.6	9.4
 [10]	6.8	35	26	132	98

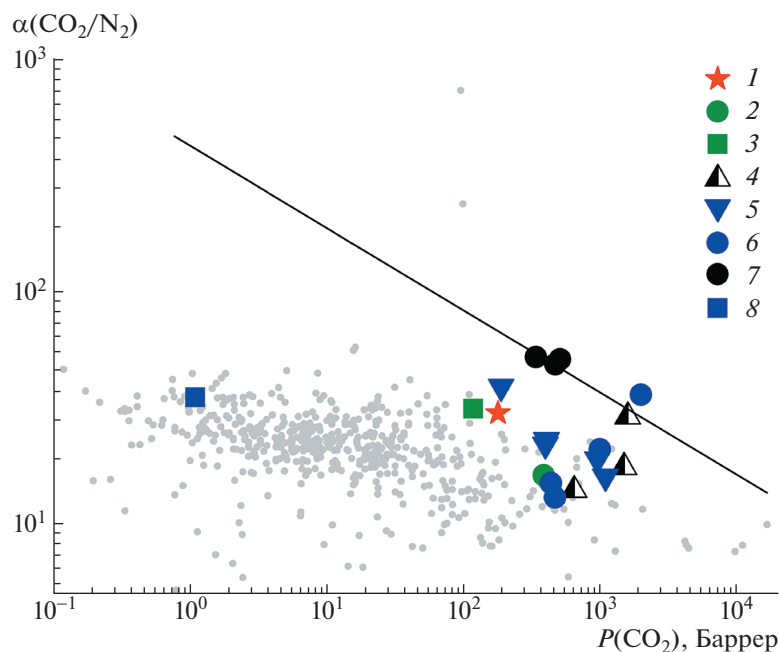


Рис. 4. Зависимость идеальной селективности проницаемости от коэффициента проницаемости газа в логарифмических координатах (диаграмма Робсона) для пары газов CO_2/N_2 для полинорборненов разного строения: 1 – APNBMeOMe, 2 – APNBEt [15], 3 – APNBEO [15], 4 – аддитивные поли(триалкилоксилилнорборнены) ($\text{APNBSi}(\text{OAlk})_3$ [6]), 5, 6 – метатезисный и аддитивный поли(триалкоксилилтрициклононы) ($\text{MPTCNSi}(\text{OAlk})_3$ и $\text{APTCNSi}(\text{OAlk})_3$ соответственно [2]), 7 – модифицированный поли(норборнендикарбоксимид) [20], 8 – эпокси-дированный метатезисный полинорборнен EO-MPNB [10],

лено особым поведением проницаемости по CO_2 . По другим парам газов идеальные селективности для APNBMeOMe оказались близки к селективностям для APNBEt.

На зависимости идеальной селективности проницаемости $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ от коэффициента проницаемости углекислого газа (диаграмма Робсона, рис. 4) данные для исследуемого APNBMeOMe находятся в выгодном положении по сравнению с ранее изученными эпокси-дированным метатезисным полинорборненом, аддитивным полинорборненом с эпокси-группами и сравнимы по сочетанию селективности и проницаемости с полинорборненами с триалкоксилилными группами [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена) предложен простой подход к дизайну и синтезу замещенных полинорборненов для газоразделительных мембран, основанный на реакции Вильямсона коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола с алкилгалогенидами и последующей аддитивной полимеризации полученного мономера в

присутствии каталитической системы на основе Pd. Найдены условия аддитивной полимеризации, при которых с высоким выходом образуются высокомолекулярные продукты. Синтезированный полимер является некристаллическим, стеклообразным и обладает высокой термической стабильностью. Исследованы газотранспортные свойства аддитивного поли(5-(метоксиметил)норборнена). Показано, что введение в боковую цепь полинорборненов простой эфирной группы способствует снижению уровня газопроницаемости, но при этом значения селективности газоразделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 значительно возрастают. Эта закономерность в дальнейшем может быть применена для создания высокоселективных мембран для выделения CO_2 из промышленных газовых потоков.

Обобщение и сравнение полученных данных с результатами для эпокси-дированных полимеров было проведено Р.Ю. Никифоровым и Н.А. Беловым в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 19-33-60035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P.* // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein. Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
2. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 19393.
3. *Belov N., Nikiforov R., Starannikova L., Gmernicki K.R., Maroon C.R., Long B.K., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 93. P. 602.
4. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. P. 879.
5. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 1589.
6. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117532.
7. *Higgins M.A., Maroon C.R., Townsend J., Wang X., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Polym. Sci. 2020.
8. *Haigh D.M., Kenwright A.M., Khosravi E.* // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 7217.
9. *Ho Kim S., Worsley M.A., Valdez C.A., Shin S.J., Dawedeit C., Braun T., Baumann T.F., Letts S.A., Kucheyev S.O., Wu K.J.J., Biener J., Saicher, Jr. J.H., Hamza A.V.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 8672.
10. *Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
11. *Alent'iev D.A., Dzhaparidze D.M., Chapala P.P., Bermeshev M.V., Belov N.A., Nikiforov, R. Yu., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 612.
12. *Alent'iev D.A., Dzhaparidze D.M., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 6. P. 812.
13. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. P. 1234.
14. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Bermeshev M.V.* // Macromol. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 1800323.
15. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 149. P. 104513.
16. *Wozniak A.I., Borisov I.L., Bermesheva E.V., Zarezin D.P., Volkov A.V., Finkel'shtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 218.
17. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Yu.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 7022.
18. *Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I.* // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 1.
19. *Askadskii A.A.* // Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ. Ltd., 2003. P. 16.
20. *Kim D., Hossain I., Kim Y., Choi O., Kim T.-H.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1674.