

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 3, серия Б, 2022

ОБЗОР

Цианатэфирные мономеры и олигомеры. Обзор современного состояния исследований и перспективы развития

В. С. Аншин

163

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Исследование кинетики обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты

А. И. Нечаев, Н. С. Воронина, В. Н. Стрельников, В. А. Вальцифер

197

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Термическое поведение поли(акрилонитрил-*co*-1-винилимидазола) в процессе стабилизации

*Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд, Н. И. Прокопов, Н. И. Осипова,
А. В. Плуталова, Е. В. Черникова*

205

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Спектральное проявление положительного и отрицательного фотохромизма в полилактидных слоях

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

226

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Модифицированный антипротеиназный гемосорбент

И. Л. Валув, Л. В. Ванчугова, И. В. Обыденнова, Л. И. Валув

234

НЕКРОЛОГ

Евгений Шмерович Финкельштейн (1937–2022)

238

УДК 541.64:547.491

ЦИАНАТЭФИРНЫЕ МОНОМЕРЫ И ОЛИГОМЕРЫ. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

© 2022 г. В. С. Аншин*

Акционерное общество “Композит”

141070 Королев, Московская обл., ул. Пионерская, 4, Россия

*e-mail: thiazole@bk.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 03.02.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2022 г.

Предложен современный уровень подхода к изучению исходных мономеров и олигомеров для цианатэфирных смол – перспективных термореактивных связующих для композиционных материалов. На основании анализа литературных данных за последние 60 лет собрана и структурирована информация о строении цианатэфирных связующих, их свойствах и характеристиках полимеров, получаемых из этих соединений. Представлены последние достижения в области синтеза новых мономеров и олигомеров, не отраженные в классических обзорах, а также рассмотрены перспективные направления для новых связующих.

DOI: 10.31857/S2308113922200013

ВВЕДЕНИЕ

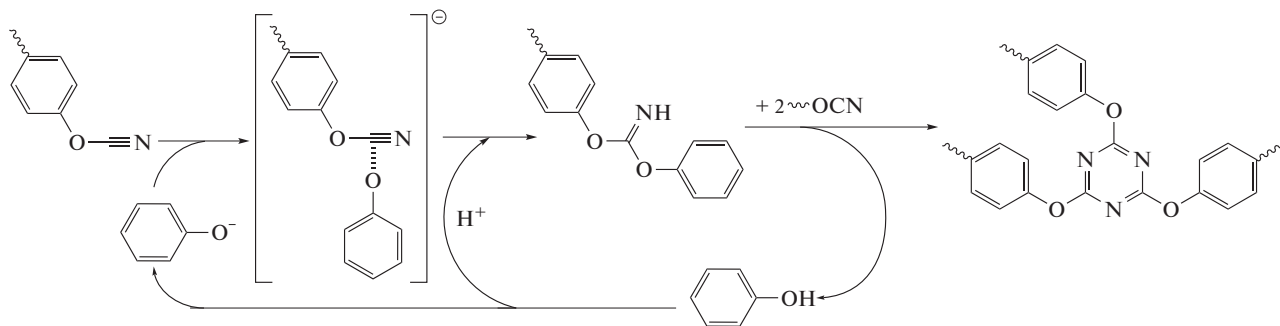
Первые наработки в области синтеза цианатэфирных связующих относятся к началу 60-х годов XX века. Уже тогда велись интенсивные исследования в области создания высокотемпературных полимерных материалов, которые привели к синтезу и другим связующим – имидных, кремнийорганических, фталонитрильных и т.д. С тех пор цианатные связующие прошли долгий путь от лабораторной диковинки до широко используемых матриц для композиционных материалов. Обладая технологичностью эпоксидных связующих, они демонстрируют более высокую температуру эксплуатации – 250–300°C (в некоторых случаях и до 400°C), имеют невысокое влагопоглощение, относительную диэлектрическую проницаемость, а также ряд других ценных свойств.

За последние 10 лет было опубликовано несколько обзорных статей [1–4], однако внимание в них уделялось модификации цианатэфирных материалов, технологическим особенностям их переработки и практике применения. При этом не рассматривались успехи в синтезе новых мономеров цианатэфирных связующих. Поэтому в настоящей работе была поставлена цель – рассмотреть широкий спектр цианатэфирных соединений и полимеров на их основе, представить их свойства в едином удобном формате и сформировать общее представление о современном состоя-

нии исследований в данной области и перспективах дальнейшего развития.

На основании изучения литературных данных можно сделать вывод, что основные направления по синтезу новых цианатов определяются потребностями улучшения свойств полимеров на их основе: повышением температуры стеклования, уменьшением горючести, увеличением стойкости к удару, уменьшением диэлектрической проницаемости, снижением влагопоглощения, повышением термоокислительной стойкости, улучшением технологичности переработки, отказом от использования нефтяного сырья.

Функциональными группами в составе молекул рассматриваемых соединений, обеспечивающими протекание реакций полимеризации (циклотримеризации), являются цианатэфирные фрагменты. Атом углерода в них характеризуется высокой электрофильностью, что обеспечивает его взаимодействие с различными нуклеофильными агентами, в частности с фенолами, остатки которых после синтеза играют важную роль катализатора в реакциях циклотримеризации мономеров. Ниже представлена схема реакции в общем виде [5] с образованием узла сетки полимера:

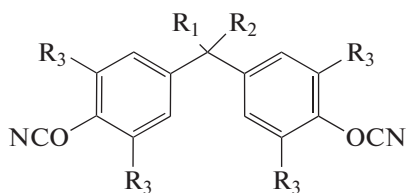


В рамках данной работы для обозначения исходного мономера (олигомера) был использован термин “цианэфирное связующее”, а также “цианаты” или “дицианаты”, последнее указывает на наличие двух функциональных группировок в мономере; для полимера (отвержденной смолы) – термин “полицианураты”, “полицианаты” или “s-триазины”. В дополнительных материалах к статье приведена сводная таблица, консолидирующая свойства цианатных связующих и полимеров на их основе.

КАРБОЦЕПНЫЕ МОНОМЕРЫ

Наибольшее практическое распространение получили мономеры на основе бисфенолов раз-

личного строения [5, 6]. Примерами таких соединений являются 2,2-*бис*-(4-цианатофенил)пропан **1** (цианатэфирное производное бисфенола-А; связующие “Primaset BA-200”, “Primaset BA-230S” и “Primaset DT-7000”), 1,1-*бис*-(4-цианатофенил)этан **2** (цианатпроизводное бисфенола-Е; связующие “Primaset LECy” и “AroCy L-10”; препрег “EX-1510”), *бис*-(4-цианато-3,5-диметилфенил)метан **3** (цианатпроизводное тетраметилбисфенола-Ф), 1,1-*бис*-(4-цианатофенил)-1-фенилэтан **4** (цианатпроизводное бисфенола-AP), *бис*-(4-цианатофенил)дифенилметан **5**, 1,3-*бис*-(2-(4-цианатофенил)-2-пропил)бензен **6** (цианатпроизводное бисфенола-М, связующие “AroCy XU 366” и “AroCy XU 378”):



$R_1 = R_2 = \text{Me}, R_3 = \text{H}$ (**1**);

$R_1 = \text{Me}, R_2 = R_3 = \text{H}$ (**2**);

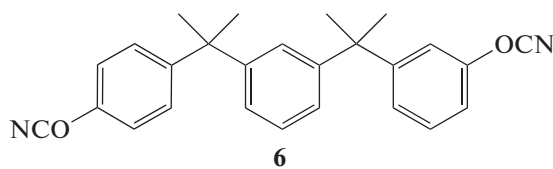
$R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}$ (**3**);

$R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}, R_3 = \text{H}$ (**4**);

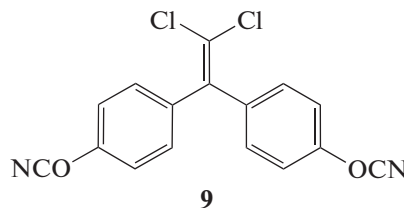
$R_1 = R_2 = \text{Ph}, R_3 = \text{H}$ (**5**);

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Et}, R_3 = \text{H}$ (**7**);

$R_1 = R_2 = \text{CF}_3, R_3 = \text{H}$ (**8**)



6



9

Невысокая стоимость производства и доступность сырья обуславливают широкое применение смол на основе мономера **1**. Он имеет температуру плавления 78°C [5]. Температура стеклования полностью отвержденных полицианатов на его основе колеблется в диапазоне 240–290°C (в зависимости от способа определения), что выше полимеров на основе эпоксидных связующих, для которых температура стеклования на превы-

шает 200°C [6, 7]. При этом низкая вязкость мономера после плавления позволяет перерабатывать его привычными для эпоксидных смол методами. Вместе с тем полимеры на основе мономера **1** показывают недостаточную стойкость к удару – скорость высвобождения энергии деформации (характеризующая механическую вязкость) для них $G_{IC} = 140 \text{ Дж/м}^2$ [6]. Поэтому был синтезирован мономер **6**, который за счет уменьшения

плотности сшивки увеличивает механическую вязкость полициануратов ($G_{TC} = 210 \text{ Дж/м}^2$ для полицианурата на основе мономера 6 [6]). Одновременно уменьшилась относительная диэлектрическая проницаемость полимеров с 2.79 для мономера 1 до 2.54 для мономера 6 (на частоте 1 ГГц) [8]. Однако эти полицианураты продемонстрировали невысокие значения температуры стеклования – всего 192°C [6] (по другим данным 179°C [8]).

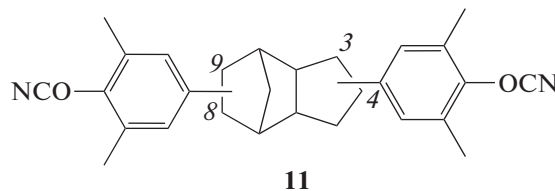
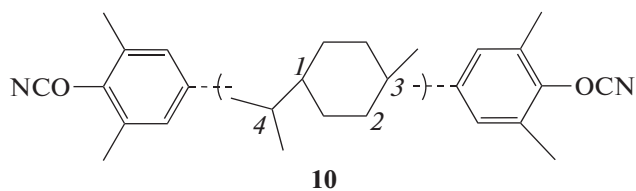
Мономер 1 хоть и обладает достаточно хорошей технологичностью, но все-таки при комнатной температуре не находится в текучем состоянии, что затрудняет переработку. Обычно для получения жидкого связующего применяется мономер 2 [9], в качестве активного разбавителя к мономеру 1, но его температура плавления составляет 29°C , что несколько выше комнатной. В связи с этим синтез жидких мономеров при комнатной температуре представляет определенный технологический интерес. В работе [10] был синтезирован 2,2'-бис-(4-цианатофенил)бутан 7 (цианатпроизводное бисфенола-В) с температурой плавления -38°C . Свойства полициануратов на основе мономера 7 оказались схожи со свойствами полимеров на основе мономера 1.

Также к недостаткам мономера 1 и других уже рассмотренных мономеров можно отнести невысокую стойкость к горению материалов на их основе. Поэтому распространение получили галогенсодержащие мономеры 2,2-бис-(4-цианатофенил)гексафторпропан 8 (цианатпроизводное бисфенола-AF) [5]; 1,1-дихлор-2,2-(4-цианатофенил)этилен 9 (цианатпроизводное бисфенола-С) [11].

Обширные исследования горючести полимеров на основе промышленно выпускаемых цианатэфиров, проведенные в работе [12], продемонстрировали высокие характеристики для полицианатов на основе мономеров 8 и 9. Тепловыделяющая способность (англ. Heat release capacity – HRC), определенная методом микромасштабной калориметрии горения (англ. Pyrolysis combustion flow calorimetry) для полимеров на основе мономеров 8 и 9 составила 62 и 24 Дж/г К, в то время как s-триазинов на основе мономеров 1, 2, 3 – 283, 316, 280 Дж/г К соответственно. Дымообразующая способность, определенная как сумма поверхности частиц выделяющегося дыма на единицу массы сгорающего вещества (англ. Smoke extinction area – SEA) методом конической калориметрии горения, для полимеров на основе мономеров 8 и 9 составила 55 и 97 $\text{м}^2/\text{кг}$, в то время для полицианатов на основе мономеров 1, 3, 6 были получены значения 683, 771, 906 $\text{м}^2/\text{кг}$ соответственно (плотность теплового потока 75 кВт/м^2). В работе [11] проводится подробное изучение мономера 9 и предлагается механизм его термодеструкции.

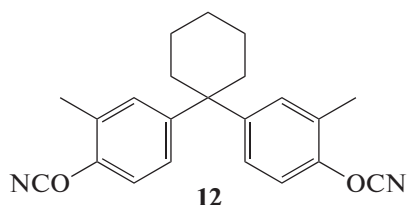
К сожалению, данные о физико-механических свойствах полимеров на основе мономеров 8 и 9 не были опубликованы, видимо, по причине того, что эти соединения применяются только в смеси с другими мономерами.

Еще одним привлекательным направлением для синтеза новых связующих выступает снижение диэлектрических характеристик полимеров. Полицианатами по их природе свойственны низкие значения диэлектрической проницаемости, но постоянно ищутся пути по ее снижению. В работе [13] была синтезирована смесь изомеров дипентен-содержащих мономеров общим строением мономера 10, фенильное кольцо в которых присоединено в положение 1 или 4 (для левой части молекулы) и в положение 2 или 3 (для правой части молекулы). Разделения изомеров после синтеза проведено не было:



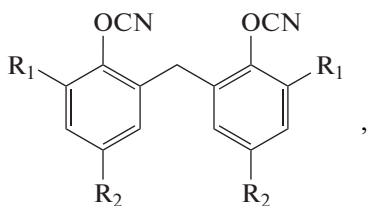
Полимеры на основе мономера 10, по сравнению с полицианатами на основе мономера 1, показали более низкие значения диэлектрической проницаемости (2.56 и 2.79 на 1 ГГц соответственно) и влагопоглощения (0.95 и 1.77 мас. %), более высокие значения модуля упругости (4.6 и 2.65 МПа при 150°C). В то же время ухудшились высокотемпературные свойства полимеров – температура стеклования, температура начала разложения, коксовый остаток.

Также были синтезированы мономеры общего строения 11 на основе дициклопентадиена [14]. Они тоже были получены в виде смеси, которая не была разделена. Фенольное кольцо присоединено в положение 8 или 9 (для левой части молекулы) и в положение 3 или 4 (для правой части молекулы). Для полимеров на основе мономера 11 диэлектрическая проницаемость составила 2.53 (1 ГГц), влагопоглощение 0.88 мас. %. При этом по сравнению с полицианатами на основе мономера 10 выросла температура стеклования полимера на основе мономера 11. Механические свойства изучены не были.



В работе [15] был синтезирован [4-[1-(4-цианато-3-метилфенил)циклогексил]-2-метилфенил] цианат **12**, который также предлагается к использованию в материалах радиотехнического назначения. В чистом виде этот мономер применяться не планировался, поэтому свойства его и полицианатов на его основе не исследовались, но была определена температура начала разложения, которая составила всего 230°C.

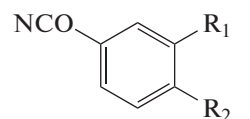
Расположение цианатной группы на фенильном кольце в положении 2 (вместо 4 как в случае мономеров 1–4) приводит к ухудшению свойств полимеров. В работе [16] синтезирован *бис*-(2-цианато-3,5-диметилфенил)метан **13**. Полимеры на его основе имели низкую теплостойкость. Так, температура деформации под нагрузкой (англ. Deflection temperature under load – DTUL) полицианатов (которая, как правило, несколько ниже температуры стеклования) составила всего 160°C, что значительно меньше уже рассмотренных полимеров.



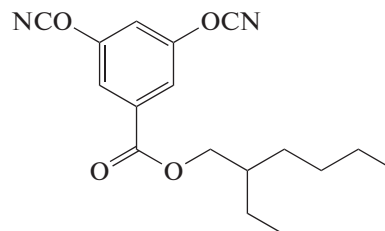
где $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$ (**13**); $R_1 = \text{H}$, $R_2 = t\text{-Bu}$ (**14**).

Недавно [17] был синтезирован мономер похожего строения – *бис*-(2-цианато-5-*tert*-бутилфенил)метан **14**. При относительно высокой температуре плавления (153°C) полицианаты на его основе не отличались высокой температурой стеклования (239°C), которая не превосходит более технологичный мономер 1. Температура термостабильности отвержденного связующего была определена в районе 390°C.

Мономеры, содержащие в своем составе одно фенольное кольцо, должны давать большую плотность сшивки, а значит более прочные, жесткие, термостойкие и негорючие пластики по сравнению с полимерами на основе мономера 1 [5, 18, 19]:



где $R_1 = \text{OCN}$, $R_2 = \text{H}$ (**15**); $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCN}$ (**16**)

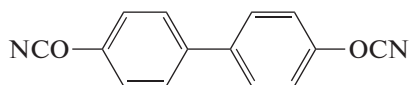


17

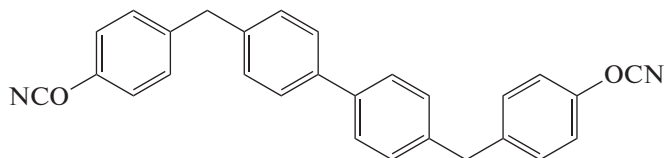
1,3-Дицианатобензол **15** и 1,4-дицианатобензол **16** считались перспективными мономерами, в частности для изготовления клеев, однако не получили широкого распространения, по всей видимости из-за более высокой реакционной способности [5, 18] и связанными с этим сложностями хранения и переработки. Токсичность резорцинола и гидрохинона – исходного сырья для их получения – является еще одним препятствием для использования, которую можно преодолеть, если при синтезе мономера применять не сам исходный фенол, а результат его взаимодействия с цианурхлоридом [20]. Из-за высокой плотности сшивки материалы на основе мономеров 15 и 16 будут более хрупкими, по сравнению с полимерами на основе мономера 1, однако сведений об ударной стойкости для соответствующих полимеров обнаружить не удалось.

Для уменьшения влагопоглощения полимеров был получен мономер 17 [21]. Полимеры на его основе действительно показывали низкое водопоглощение – 0.83 мас.%, но также и значительно снижалась температура стеклования, которая составляла всего 150°C.

Мономеры с бифенильными фрагментами привлекают внимание исследователей как возможность получения жестких полимеров с высокой температурой стеклования и трудногорючих материалов. Самым простым мономером является 4,4'-дициантобифенил **18**, полученный еще в работе [22]. В литературе имеется неопределенность, касаемо свойств мономера и полимеров на его основе. Так, в работах [19, 22] сообщается о температуре плавления 131°C, в то время как авторы работы [23] утверждают о 82°C. Так, температура стеклования полимеров в работах [19] и [23] была определена как 380 и 215°C соответственно. А. Галухин свидетельствовал (персональным сообщением) о получении полимера на основе мономера 18 с температурой стеклования 370°C:



18

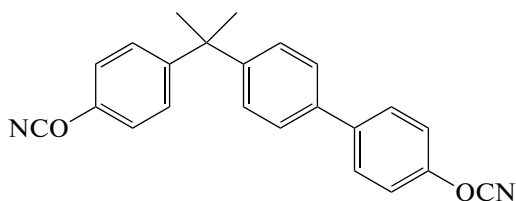


19

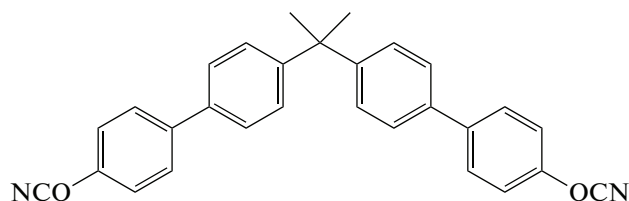
Развивая идею бифенильных мономеров, в работе [24] был синтезирован 4,4'-*бис*-(4-цианатобензил)бифенил **19**. Полимер на его основе демонстрировал высокий коксовый остаток – 65 мас. % (N_2 , $T = 800^\circ C$) по сравнению с полимером на основе мономера **1** (40 мас. %) и уменьшенное водопоглощение 1.08 против 1.89% соответственно. Полученный полимер был значительно более стоек к горению и проходил испытания UL-94 по норме V-0 по сравнению с полицианатами на основе мономера **1**, которые не прошли этот тест. Механические свойства полимеров не исследовались.

Технологической трудностью бифенильных мономеров является высокая температура плавления,

которая для мономера **19** составляет $163^\circ C$, что затрудняет их переработку. С этой позиции интерес представляют мономеры, полученные в работе [25], в которой синтезированы различные изомеры. Наибольшую температуру стеклования показали полимеры на основе *пара*-изомеров – 2-(4'-цианатофенил)-2-[4-(4'-цианатофенил)фенил]пропан **20** и *бис*-[4-(4'-цианатофенил)фенил]пропан **21**. При более низких значениях температуры плавления – 79 и $137^\circ C$ соответственно, полимеры на их основе показывали довольно высокие значения температуры стеклования – 298 и $315^\circ C$ (для полимера на основе мономера **1** в данной работе была получена температура стеклования $294^\circ C$):

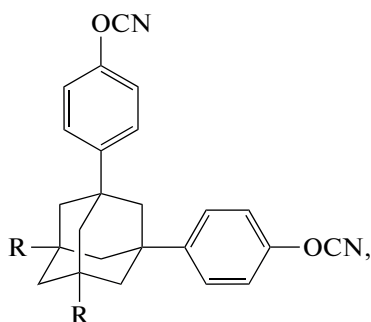


20



21

Привлекательным направлением можно назвать синтез мономеров, содержащих в своем составе фрагменты адамантана. Это направление, судя по количеству патентов, например [26–28], активно разрабатывается в компании “Mitsubishi Gas Chemical Company”. Однако количество научных публикаций чрезвычайно мало. В работах [29, 30] предлагаются соединения [4-[3-(4-цианатофенил)-1-адамантил]фенил]цианат **22** и [4-[3-(4-цианатофенил)-5,7-диметил-1-адамантил]фенил]цианат **23**:



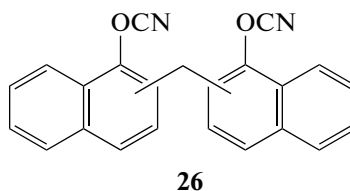
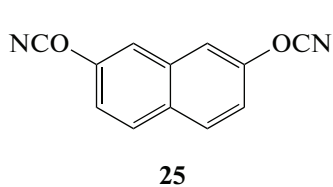
где $R = H$ (**22**); Me (**23**); $C_6H_4-n-OCN$ (**24**).

Утверждается, что полимеры на основе этих мономеров показывают меньшее влагопоглощение (0.2 мас.%) [30] по сравнению со связующими на основе мономера **1**, но точных доказательств этого факта предоставлено не было. Синтез мономера **22** описан в работе [31]. Полученный полимер имел температуру плавления $122^\circ C$. Исследования были направлены в основном на изучение кинетики полимеризации, но были получены данные по температуре стеклования и термостабильности полимера, которые составили 345 и $446^\circ C$ (в Ar).

В работе [32] сообщается о синтезе 1,3,5,7-тетраakis-(4-цианатофенил)-адамантана **24**. Подробного изучения мономера и полимеров на его основе не проводилось, в связи с тем что полимеры предлагается использовать как высокопористые сорбенты для органических паров, водорода и диоксида углерода, а не в качестве полимерной матрицы. При попытке получения материалов на основе мономера **24** стоит ожидать трудностей с переработкой, так как его температура плавления составляет 229 – $231^\circ C$.

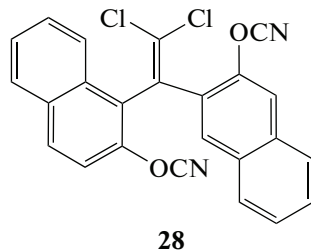
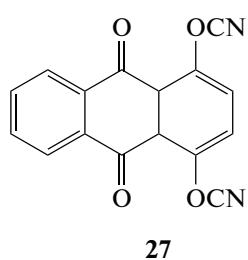
Мономеры с конденсированными ароматическими кольцами привлекают к себе внимание с

самых ранних этапов изучения цианатных связующих [19, 22]. С помощью таких соединений пытаются повысить температуру стеклования полицианатов, увеличить их термостабильность и уменьшить горючесть. Здесь наиболее интересен 2,7-дицианатонафталин **25**, первые упоминания о котором относятся к отчетам [33, 16]. По результатам этих исследований, для полимеров на основе мономера **25** была определена температура термостабильности – 400°C и коксовый остаток – 64 мас. % (N₂, T = 800°C). Температура деформации под нагрузкой (DTUL) составила 220–267°C.



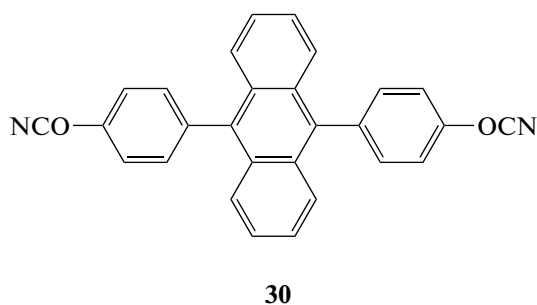
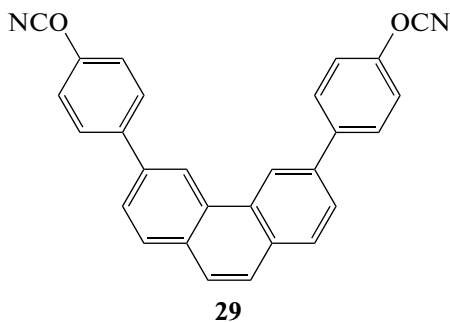
Также, из продуктов реакции формальдегида и нафтола, был синтезирован дицианат строения **26** [16] который представлял, по всей видимости, смесь изомеров. Полицианаты на его основе имели ощутимо более высокую температуру деформации под нагрузкой – 291°C. Однако в научной литературе больше не удалось найти упоминаний об этом соединении.

В работе [37] описывается синтез 1,4-дициантоантрахинона **27**. Установлена его температура плавления – 120°C, хотя в работе [22] приводятся данные, что это неплавкое соединение, разлагающееся при нагревании. Его полимеры в чистом виде получены не были и свойства их не известны. Добавление данного мономера в эпоксидные композиции приводило к сильному росту их термостойкости и коксовых остатков [37]:

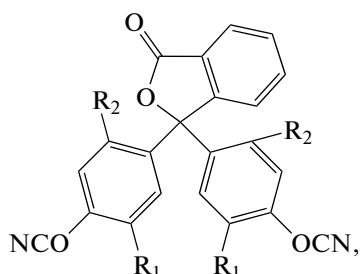
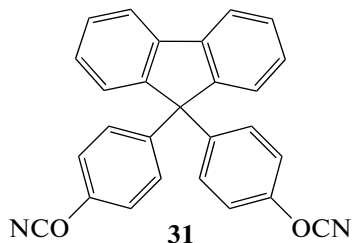


В патенте [38] предложен интересный мономер [1-[2,2-дихлоро-1-(2-цианатонафтален-1-ил)этил]нафтален-2-ил]цианат **28**, который схож по строению с мономерами **9** и **26**. По замыслу авторов он должен давать трудногорючий полимер, только сведений об успешном синтезе и свойствах полимеров на его основе найти не удалось.

В ряде рекламных материалов высказывалось мнение, что [4-[6-(4-цианатофенил)фенантрен-3-ил]фенил]цианат **29** и [[4-[10-(4-цианатофенил)антрацен-9-ил]фенил]цианат **30** перспективны для материалов с пониженной горючестью. Хотя также очевидно, что они будут иметь очень высокие значения температуры плавления и давать жесткие полимерные цепи, что непременно отразится на сложности их переработки. Сведений об успешном синтезе таких соединений не обнаружено. Если такие соединения и будут представлены, то они будут применяться как добавки к классическим цианатэфирным мономерам.



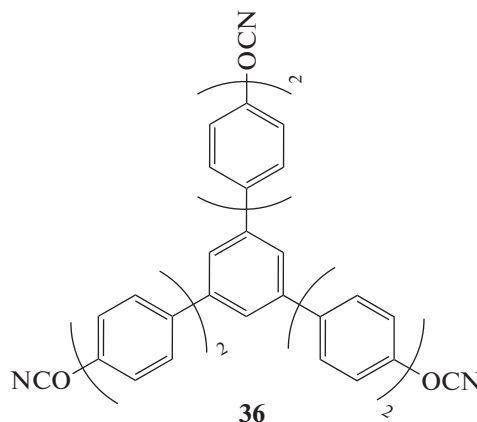
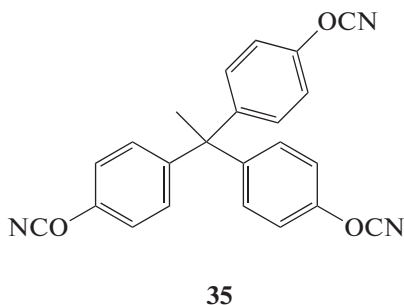
На основе бисфенолов с объемными заместителями (кардовых соединений), затрудняющих свободное перемещение фрагментов полимерной цепи, возможно получение полицианатов с высокой температурой стеклования. В работе [33] были изучены полимеры на основе 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена **31**. Такой полимер продемонстрировал температуру деформации под нагрузкой (DTUL) 250°C, что значительно ниже данных по температуре стеклования (метод ТМА) – 375°C, представленных в работе [19]. Это сложно объяснить различием в методах оценки, а других сведений обнаружить не удалось:



где $R_1 = R_2 = \text{H}$ (**32**); $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$ (**33**); $R_1 = i\text{-Pr}$, $R_2 = \text{Me}$ (**34**).

В работе [39] были проведены широкие исследования мономеров на основе фенолфталеина – 3,3-бис-(4-цианатофенил)-2-бензофуран-1-она **32**, 3,3-бис-(4-цианато-5-метилфенил)-2-бензофуран-1-она **33**, 3,3-бис-(4-цианато-2-метил-5-пропан-2-илфенил)-2-бензофуран-1-она **34**. Температура стеклования полицианатов составила 362, 328 и 298°C для мономеров **32**, **33** и **34** соответственно, против 298°C для полимера на основе мономера **1**, также исследованного в этой работе. Получены высокие коксовые остатки в азоте при 700°C – 54, 59 и 44% соответственно. Водопоглощение полимеров исследовано не было.

Повышение функциональности мономеров – наличие трех или более функциональных цианатных групп – будет приводить к увеличению температурных характеристик отвержденных смол за счет повышения плотности сшивки полициануратной сети. Именно по этой причине 1,1,1-трис-(4-цианатофенил)этан **35** считался перспективным мономером и разрабатывался фирмой “Ciba” под маркой “RS-255”. Имея температуру плавления 114°C, полностью отвержденные полицианураты на его основе давали температуру стеклования 419°C (при температуре разложения 420°C) [40]. Также полимеры на основе мономера **35** демонстрировали высокие коксовые остатки – 59% (N_2 , $T = 600^\circ\text{C}$) [40]. Только массового применения мономер **35** так и не нашел, что может быть связано с конкуренцией с фенолтриазиновыми смолами, которые, обеспечивая похожие свойства, оказались проще в получении, а потому экономически привлекательнее:



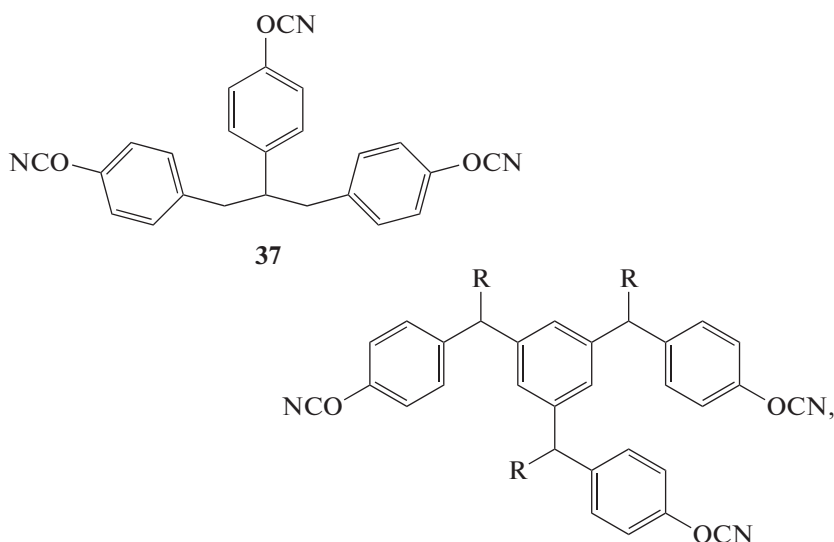
В работе [41] синтезирован 1,3,5-трис-[4-(4-цианатофенил)фенил]бензол **36** – трифункциональный мономер с жесткими бифенильными фрагментами. Жесткая структура мономера привела к высокой температуре плавления – 273°C,

при том что отверждение с заметной скоростью наблюдается при температуре порядка 290°C, это значительно ухудшает условия для переработки таких мономеров. Температура стеклования полимера на основе мономера **36** составила 360°C,

температура термостабильности – рекордные 515°C, при коксовом остатке 80 мас.% ($T = 900^\circ\text{C}$, в азоте).

Увеличение функциональности мономеров, а значит и плотности сшивки приводит к увеличению хрупкости отвержденных полициануратов. Как продемонстрировали исследования [40, 42], низкая гибкость макромолекул трифункциональных мономеров способствует неполной конверсии реакционных групп. Недоотвержденность оказывает отрицательное влияние на влагопоглощение полимера, приводящее к уменьшению его температуры стеклования. В связи с этим в работе

[42] синтезирован мономер 1,2,3-трис-(4-цианатофенил)пропан **37**, который показывал высокую степень конверсии при отверждении. Температура стеклования полимера на основе мономера **37** составила 340°C, что ниже температуры стеклования полимера на основе новолачного цианатэфирного связующего марки “РТ-30” (390°C). Однако высокая степень конверсии цианатных групп позволила значительно снизить влагопоглощение полимера (3.5 и 5.1 мас.% соответственно). Температура стеклования полимеров после влагонасыщения выровнялась и составила 245°C:



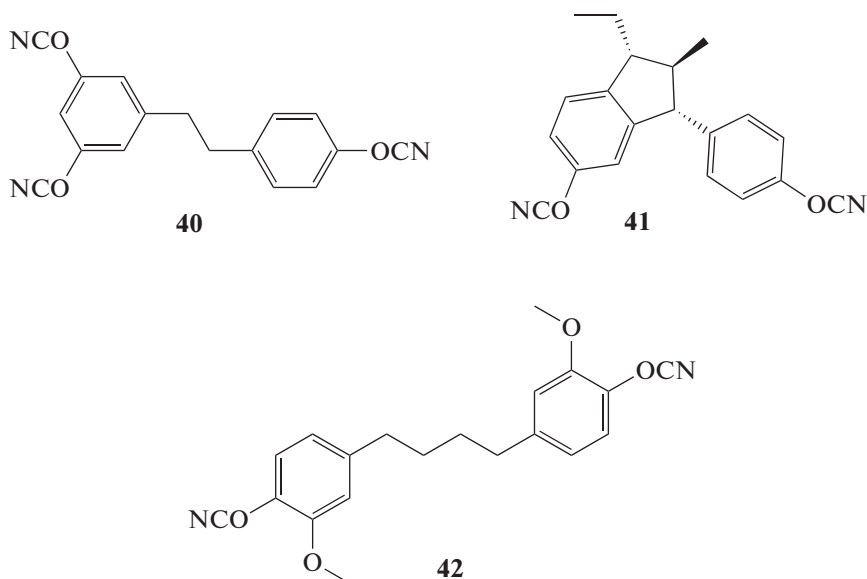
где R = H (**38**); Me (**39**).

Недостаточная, как показалась авторам работы [40], термостабильность полимеров на основе мономера **37**, по сравнению с полимерами фенолтриазиновых связующих (400 против 430°C), побудила к синтезу 1,3,5-трис-[[4-цианатофенил]метил]бензена **38**. Он также демонстрировал высокую степень конверсии при отверждении и низкое влагопоглощение получаемого полимера (2.2 мас.%), но температура стеклования сухого полимера осталась на том же уровне и составила, для полностью отвержденного образца, 338°C, снижаясь после влагонасыщения до 238°C. Термостабильность, действительно, немного выросла по сравнению с полимером на основе мономера **37**, и составила 430°C.

Мономер похожего строения 1,3,5-трис-[[1-(4-цианатофенил)этил]бензен (получен в виде рацемической смеси стереоизомеров) **39** оказывается жидким при комнатной температуре [43], но полимеры на его основе демонстрируют еще более низкие значения температуры стеклования

(305°C). К сожалению, не были проведены исследования механических характеристик полученных полимеров, в частности определение стойкости к удару.

Наметившаяся тенденция к переходу от нефтяного к возобновляемым видам сырья способствовала синтезу ряда новых цианатных мономеров. Синтезирован 1-(4-цианатофенил)-2-(3,5-дициантофенил)этан **40** на основе ресвератрола [44]. Наибольшее количество ресвератрола (порядка 0.9) содержится в корнях растения рода Рейнутрия – рейнутрии японской (*Reynoutria japonica*), рейнутрии сахалинской (*Reynoutria sachalinensis*) – 6.3 мг/г сухого остатка корня [45]. В листьях и стеблях его практически нет. Полимер на его основе отличался высокой температурой стеклования (после окончательного отверждения) – 334 против 323°C для полицианата на основе мономера **1** [44]; температура начала разложения 407°C:

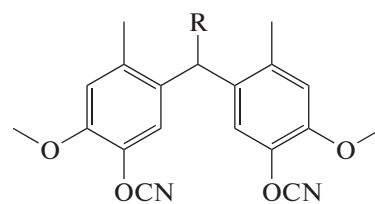
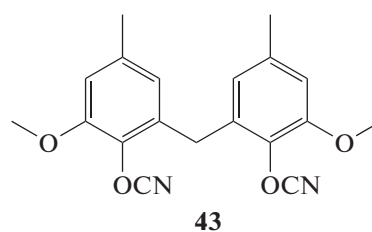


В работе [46] получен 1-этил-2-метил-3-(4-циантофенил)-5-цианатоиндан **41** (в виде смеси стереоизомеров), который также демонстрировал высокую температуру стеклования (после окончательного отверждения) – 313°C и разложения – 370°C, имел относительно невысокую температуру плавления – 70°C (123°C для мономера **40**). Исходным сырьем для синтеза служил природный анетол – эфир, содержащийся в маслах бадьяна настоящего (*Illicium verum*) – 90%, фенхеля (*Foeniculum*) – 80% и других растений [47].

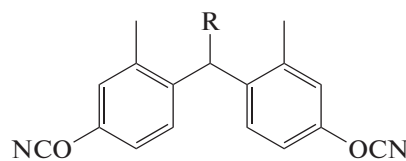
Еще один представитель мономеров на возобновляемом сырье 1,4-бис-(3-метокси-4-циантофенил)бутан **42** синтезирован в работе [48]. Температура стеклования полимера составила всего 186°C, что значительно ниже классических цианатных полимеров. Исходным сырьем послужил эвгенол – фенол, содержащийся в эфирных растительных маслах, в частности наибольшее содержание обнаружено у масла из гвоздичного дерева (*Syzygium aromaticum*) – до 85% масла, полученного из стеблей, при выходе масла из исходного сырья 15–20%.

Основной проблемой мономеров **40–42** является невысокое содержание исходного компонента для их синтеза в растениях и сложность его выделения, что приводит к экономическим затруднениям. Решением этой проблемы может стать применение в качестве исходного сырья креозола, получаемого из ванилина, который, в свою очередь, выделяют из природного лигнина (выход ванилина 14% при содержании лигнина в растительном сырье 15–20%) в больших количествах по невысоким ценам. Синтез мономеров из креозола рассмотрен в работах [49, 50]. Получены бис-(2-цианато-3-метокси-5-метилфенил)метан **43**, бис-(5-цианато-4-метокси-2-метилфенил)метан **44**, 1,1-бис-(5-цианато-4-метокси-2-метил-

фенил)этан **45**, 1,1-бис-(5-цианато-4-метокси-2-метилфенил)пропан **46**, бис-(4-цианато-2-метилфенил)метан **47**, 1,1-бис-(4-цианато-2-метилфенил)этан **48**, 1,1-бис-(4-цианато-2-метилфенил)пропан **49**:



где R = H (**44**); Me (**45**); Et (**46**)



где R = H (**47**); Me (**48**); Et (**49**).

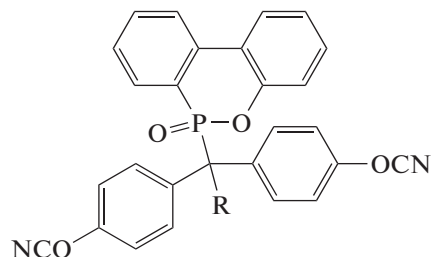
Изначально были синтезированы мономеры с метокси-группой [49]. Температура плавления соединений **43, 44, 46** оказалась достаточно высокой (более 100°C) и только соединение **45** показывало температуру плавления 91°C. Также выяснилось, что соединения **43–46** не достаточно термостойки и начинали разрушаться уже при доотверждении, в связи с чем обозначились трудности с окончательным отверждением мономеров.

ров и определением их температуры стеклования. Данный параметр был определен для не полностью отверженных полимеров как 181°C для мономера 43 и 257°C для мономеров 44, 45, 46 и уменьшался при дополнительной термообработке. Низкотемпературное доотверждение полимеров позволило получить значения температуры стеклования 236, 240, 206 и 219°C для 43, 44, 45 и 46 соответственно. Установлено, что примеси, содержащиеся в мономерах, значительно влияют на процесс отверждения и могут приводит к снижению температуры стеклования полимеров. Температура начала разложения определена как 317, 360, 330 и 329°C для мономеров 43, 44, 45 и 46 соответственно, это относительно невысокие значения.

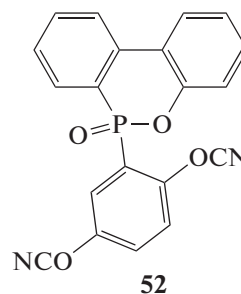
В дальнейшем [50] были получены мономеры 47, 48, 49, в которых отсутствовала метокси-группа. Отмечалось падение температуры плавления мономеров, которое оказалось наиболее значительным для мономера 49 (жидкий при 20°C). Температура стеклования поднялась до значений 267, 283 и 272°C для полицианатов на основе мономеров 47, 48 и 49. Значительно выросла термостойкость – признаки разложения начали проявляться при температуре выше 400°C для всех полимеров, а также существенно увеличился коксовый остаток с 27% для мономера 46 до 52% для мономера 49 ($T = 500^\circ\text{C}$, в азоте). Уменьшилось водопоглощение полимеров с 3.21 мас.% для мономера 46 до 1.84 для мономера 49 [50], тем самым представляя мономеры 47–49 наиболее привлекательными среди всех соединений, получаемых из возобновляемого сырья.

Применение фосфорсодержащих мономеров может приводить к уменьшению горючести полицианатов. По этой причине в последнее время

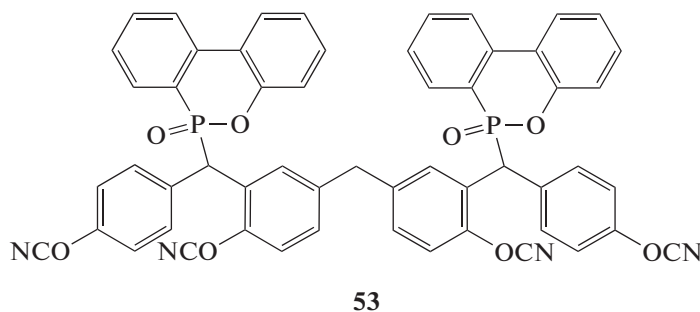
был синтезирован ряд соединений с фрагментами 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (англ. DOPO), который хорошо известен как антипирен для полиолефинов. Синтезированы 6-(α -метил-4,4'-дицианатобензилгидрил)-6Н-дibenzo[с,е] [1, 2]оксофосфин-6-оксид **50** [51], 6-[4,4',4''-трицианато]-6Н-дibenzo[с,е] [1, 2]оксофосфин-6-оксид **51** [52], [4-цианато-2-(6-оксобензо[с] [2, 1]бензоксофосфинин-6-ил)фенил]цианат **52** (сведений о синтезе и свойствах обнаружить не удалось, но по данным работы [53], он входит в состав связующего FR-300; "Lonza"):



где R = Me (**50**); C₆H₄-*n*-OCN (**51**).



Более сложный мономер **53** был синтезирован в работе [54]:

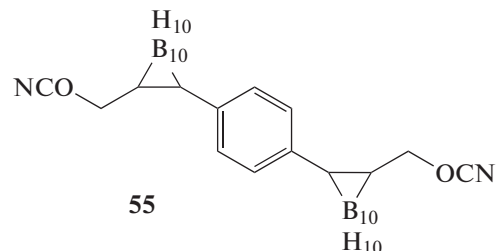
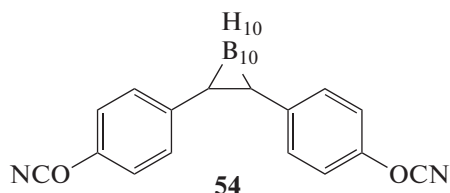


Чистые полимеры на основе мономеров 51, 52, 53 показывали температуру стеклования 263 и 276°C по методу ДСК и 268°C по методу ДМА соответственно. Однако в чистом виде они будут либо слишком дороги, либо не технологичны (как в случае метода 53, который вообще не плавится). Эти мономеры предлагается использовать в смеси с мономером 1 или другими промышлен-

но используемыми мономерами, что приводит к значительному уменьшению горючести полимеров на основе таких смесей [51, 52, 54].

Цианатные мономеры на основе алкильных фрагментов, в которых цианатная группа присоединена непосредственно к алкильному, а не ароматическому атому углерода, не находят практического применения. Это связано со склонно-

стью к реакциям изомеризации алкилцианатов в изоцианаты [55, 56] с последующим образованием изоциануратов, не позволяя тем самым получить качественный полимер. Имелось сообщение [57] о том, что введение в алифатические цианаты карборанового фрагмента дает возможность стабилизировать получаемые мономеры,



Исследования этих соединений проводились в 70-х годах XX века [19], и с тех пор не обнаружено новых публикаций по этой тематике. Возможно, это связано с трудоемкостью синтеза, а значит и стоимостью конечного продукта, которая оказывается намного выше классических связующих. Отличительной и привлекательной чертой полимеров на основе мономеров 54, 55 является крайне высокий коксовый остаток. Полимер на основе мономера 54 при нагревании до 900°C теряет 2 мас. % на воздухе и 16 мас. % в атмосфере гелия, причем другие полицианураты в этих условиях сгорают практически целиком. Впрочем, такое поведение характерно и для других не цианатэфирных карборансодержащих полимеров [58]:



где $n = 3$ (56); 6 (57); 10 (58).

Были получены мономеры с различными фторалкильными радикалами – 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-гексафтор-1,5-дицианатопентан 56, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтор-1,8-дицианатооктан 57, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-эйкозадекафтор-1,10-дицианатододекан 58 [59, 60]. Наиболее перспективным можно считать мономер 57. Низкая диэлектрическая проницаемость 2.3–2.7 и низкое водопоглощение в отвержденном состоянии [59, 60] вызывают к ним интерес в качестве материалов радиотехнического назначения. Несмотря на это, такие мономеры не имели широкого распространения, возможно, из-за низкой температуры стеклования (86–101°C) [60] конечного полимера и склонности к гидролизу, даже при комнатной температуре [59].

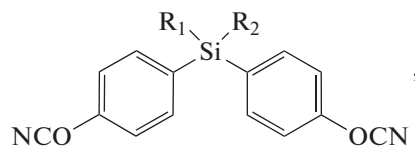
только данные исследования не получили дальнейшего развития.

Гораздо больше известно о карборансодержащих мономерах с ароматическими фрагментами, примерами которых служат 1,2-бис-(4'-цианатобензил)-о-карборан 54 и 1,4-бис-(2'-цианатометил-о-карборан-1'-ил)бензол 55:

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ МОНОМЕРЫ

До сих пор рассматривались мономеры, которые содержали в основной цепи только атомы углерода. Однако синтезировано большое количество мономеров с гетероатомами. Весьма интересным направлением в этом отношении выглядит использование кремнийорганических соединений с цианатными функциональными группами. Структуры, которые содержат связь цианатэфирной группы непосредственно с атомом кремния [61, 62] не стабильны, как и алкилцианаты, и, видимо, не имеют перспектив для практического использования.

Синтезированы мономеры, содержащие атом кремния [63, 64]. В работе [63] был получен бис-(4-цианатофенил)диметилсилан 59 – аналог мономера 1 у материалов на основе нового связующего водопоглощение было ниже – не более 1.5 мас. % (3.5 мас. % для полицианатов на основе мономера 1), при этом температура стеклования (265°C) оказывалась лишь на 10°C ниже, а механические свойства уменьшались не более чем на 10%:



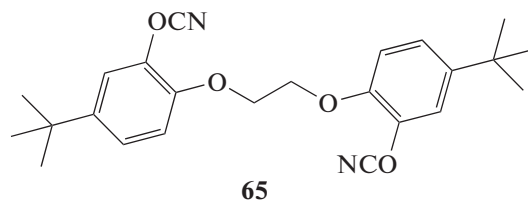
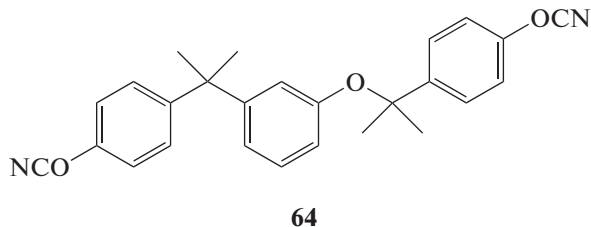
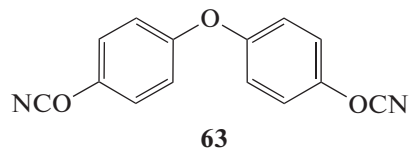
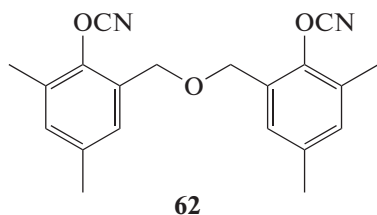
где $R_1 = R_2 = \text{Me}$ (59); $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4-n\text{-OCN}$ (60); $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_4-n\text{-OCN}$ (61).

Увеличение функциональности, как и ожидалось, приводило к увеличению температуры стеклования. В работе [64] получены полимеры на основе метил[трис-(4-цианатофенил)]силана 60 и тетрацис-(4-цианатофенил)силана 61. Установлено, что она не ниже 360°C для полимера на основе мономера 60. Точное значение установить не удалось, в связи с тем что при данной темпера-

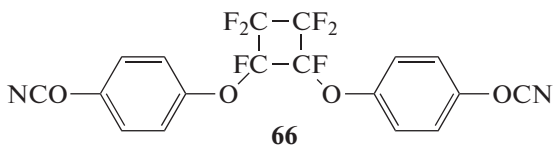
туре начинаются процессы термического распада полимера. Водопоглощение полицианатов на основе мономера **60** было определено как 5.5 мас. %, что намного больше, чем для мономера **59**, и приводило к значительному падению температуры стеклования до 202°C [64]. Для четырехфункционального мономера **61**, ввиду сложности его переработки, образцы из гомополимера получены не были, поэтому данных о свойствах его полимеров не представлено, но они, вероятнее всего, очень похожи на свойства полимеров на основе мономера **60**. Таким образом, вопрос о перспективности многофункциональных мономеров на основе силанов остается неоднозначным.

Мономеры с эфирным мостиком в основной цепи интересуют исследователей с самых ранних этапов изучения цианатэфирных соединений. Впервые такой мономер был синтезирован в работе [22] – [2-[(2-цианато-3,5-диметилфенил)ме-

токсиметил]-4,6-диметилфенил]цианат **62**, но полимер не был получен. Более успешным оказался *бис*-(4-цианатофенил)эфир **63** [5, 19, 65], который нашел применение в промышленном связующем “ESR-288” [5], так как он имел невысокие значения температуры плавления (89°C), а полимеры на его основе демонстрировали высокую температуру стеклования – 271°C [66] (по другим данным 400°C [19]). Полимер на основе мономера **63** интересен также и тем, что все полимерные цепи содержат подвижные эфирные мостики, а значит возможно получение материала с увеличенной деформационной способностью. Действительно, для полимеров на основе мономера **63** деформация при разрушении составила порядка 5.4% [66] (6% по данным работы [5]), в то время как для полимеров на основе соединений 1–6 она не превышает 3.8% [5]:

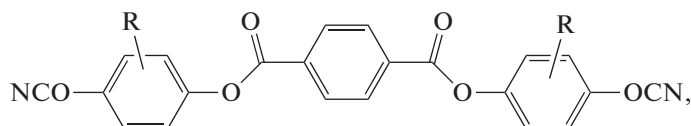
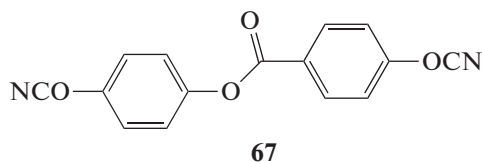


В последствии синтезирован [67] ряд новых мономеров – [4-[2-[4-[2-(4-цианатофенил)пропан-2-илокси]фенил]пропан-2-ил]фенил]цианат **64** и [5-*трет*-бутил-2-[2-(4-*трет*-бутил-2-цианатофенокси)этоксифенил]цианат **65**. Хотя полимеры на их основе показали недостаточно высокую температуру стеклования (228 и 234°C соответственно). Это можно объяснить подвижностью эфирных связей и увеличенной длиной мономера, что уменьшало плотность сшивки. Температура начала разложения полимеров составила 336 и 329°C соответственно:



В работе [68] был синтезирован фторсодержащий мономер 4,4'-[(1,2,3,3,4,4-гексафторциклобутан-1,2-диил)-*бис*-(окси)]бисфенолдицианат **66**. Материалы, полученные на основе этого мономера, имели крайне низкое водопоглощение – порядка 0.5–0.6 мас. %. Температура стеклования отвержденного полимера составила 197°C, что заметно ниже полимеров на основе мономера **1**. Такие связующие могут найти свое применение в судостроении, где низкое влагопоглощение играет важную роль.

Определенный интерес представляют мономеры на основе арилатов. Они рассматриваются как сырье для получения высокоориентированных жидкокристаллических полимеров и оптически-нелинейных материалов, что реализуется за счет высокой жесткости молекулы мономера:



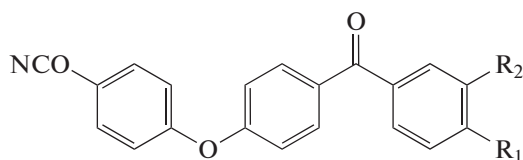
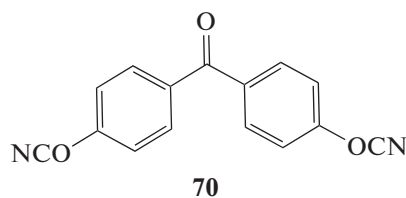
где R = Me (**68**); Cl (**69**).

В работах [69, 70] синтезирован 4-цианатофенил-4'-цианатобензоат **67**. Температура плавления полученного соединения составила 139°C. Исследования были в основном направлены на изучение возможности образовывать высокоупорядоченные жидкокристаллические области — мезофазы. Показано, что отверждение мономера **67** приводит к образованию таких областей, которые сохраняются до температуры 330°C. В связи с высокой жесткостью мономера и образованием мезофазы возникли сложности с полной конверсией цианатных групп при отверждении. Температура стеклования для полностью отвержденного мономера определена не была, но на основании зависимости температуры стеклования от степени отверждения можно утверждать, что она составит порядка 250°C.

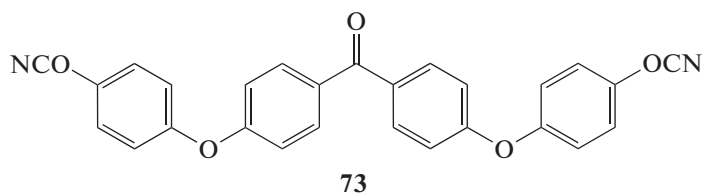
В работе [71] были синтезированы *бис*-(4-цианатометилфенил)терефталат **68** и *бис*-(4-цианатохлорфенил)терефталат **69**. В связи с особенностями синтеза, полученные соединения представляли смесь изомеров, в которых радикал R у фенольного кольца мог находиться в различных положениях. Такие соединения демонстрировали интервал температуры плавления, который для мономера **68** составил 151–181°C. Полимеры на основе мономеров **68** и **69** имели температуру

стеклования 177 и 191°C соответственно и температуру термостойкости порядка 440°C (в азоте). В полученных полимерах образовывалась мезофаза, где наблюдалось упорядоченное расположение мономерных звеньев, существующая до температуры 280°C. Для увеличения упорядоченности применялось воздействие магнитного поля во время отверждения.

Синтезированы мономеры с эфиркетоновыми группами [72] — 4,4'-дицианатобензофенон **70**, 4-(4-цианатобензоил)-4'-цианатодифениловый эфир **71**, 4-(3-цианатобензоил)-4'-цианатодифениловый эфир **72**, 4,4'-*бис*-(4-цианатобензоил)дифениловый эфир **73**. Основной целью настоящей работы являлось получение сшитых полимеров — аналогов термопластичных полиэфиркетонов, в надежде получить их свойства, но при этом уменьшить температуру переработки. Подробные исследования свойств полученных полимеров в рамках работы не проводились, поэтому сложно сравнить новые материалы с термопластичными аналогами, хотя в работе наглядно иллюстрируется влияние длины мономера и положения цианатных групп в молекуле (*para*-, *meta*-) на свойства мономера и конечного полимера:



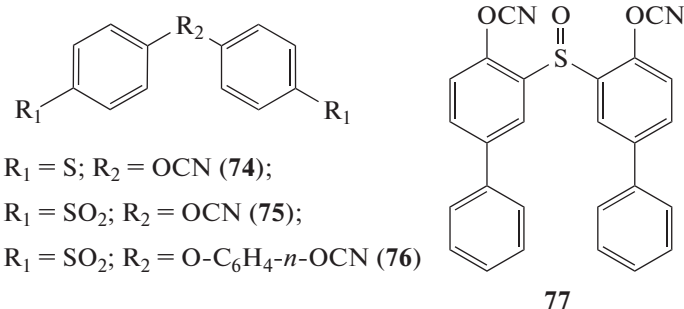
где R₁ = OCN R₂ = H (**71**); R₁ = H R₂ = OCN (**72**)



Для исходных мономеров увеличение длины цепи приводит к значительному росту температуры плавления (182°C для мономера 73), затрудняя их переработку. Вместе с тем уменьшаются значения температуры стеклования полимеров (264, 238 и 205°C для мономеров 70, 71 и 73 соответственно), приближаясь к температуре стеклования термопластичных аналогов. Аналогичным образом влияет изменение положения цианатной группы с *para*-положения (71) в *meta*-положение (72) (238 и 218°C соответственно). Температура стеклования может быть занижена из-за того, что конверсия цианатных групп прошла не полностью, а лишь на глубину порядка 80% [70, 72]. Все полученные полимеры демонстрировали высо-

кие значения температуры начала разложения (385–400°C).

Синтезированы серосодержащие мономеры с сульфидными [22, 65, 73], сульфоксидными [74] и сульфоновыми группами [22, 23, 75, 76]. Полимеры на их основе должны обладать большей стойкостью к растворителям, удару и меньшей горючестью [76]. *Бис*-(4-цианатофенил)тиоэфир 74 входил в состав связующего Агосу-Т (“Сiba”), однако сведений о применении в настоящее время найти не удалось. Согласно работе [5], трудность использования данного мономера связана с его высокой реакционной способностью, что не подтверждается работой [65], где он демонстрировал кинетику отверждения аналогичную мономеру 63:



$R_1 = S; R_2 = OCN$ (74);

$R_1 = SO_2; R_2 = OCN$ (75);

$R_1 = SO_2; R_2 = O-C_6H_4-n-OCN$ (76)

Бис-(4-цианатофенил)сульфон 75 был синтезирован, однако его переработка также оказывается затруднительной, так как температура начала отверждения меньше температуры плавления мономера [75]. Именно по этой причине в работе [76] он применяется только в смеси с мономером 1. Полученный полимер имеет температуру стеклования по одним данным 212°C [75], а по другим 360°C [19]. Причина такого расхождения не понятна.

В работах [75, 77] синтезировано более высокомолекулярное соединение 4,4-*бис*-(4-цианатофеноксидифенил)сульфон 76. Температура плавления мономера составила 70°C [77], а по другим данным 107°C [75]. Отвержденные полимеры на его основе демонстрировали температуру стеклования 240–254°C [75]. Данные по температуре стеклования в работе [77] стоит считать заниженными, потому что полимер не мог окончательно отвердиться в представленных условиях.

В работе [74] была синтезирована серия мономеров с сульфоксидными группами, наиболее яр-

ким представителем которых является *бис*-(2-цианатодифенил)сульфоксид 77. Полученный полимер хоть и имел невысокую температуру стеклования 215°C, но показывал довольно высокий коксовый остаток при нагревании в азоте – 49% (800°C). Термостойкость полимера составила 406°C.

Данных о стойкости серосодержащих полициануратов к внешним агрессивным средам обнаружить не удалось.

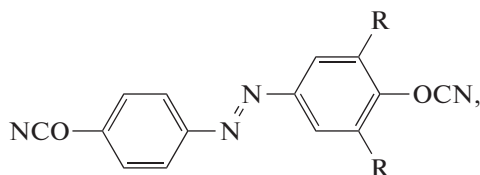
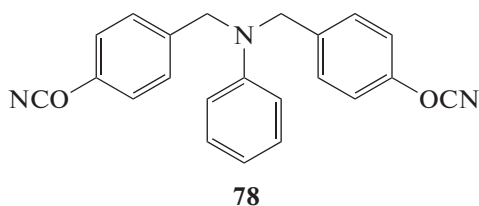
Были синтезированы мономеры с атомами азота в главной цепи. С помощью таких мономеров, в первую очередь, пытаются понизить горючесть материалов. В работе [5] представлен *бис*-(4-цианатобензил)анилин 78, однако его свойства не раскрываются. В работе [19] сообщается о простейшем мономере с азо-группой – 5-(4'-цианатобензеназо)-1-цианато-бензене 79. В дальнейшем синтезированы [78] мономеры аналогичного строения – 5-(4'-цианато-бензеназо)-2,6-диметил-1-цианато-бензен 80, *бис*-(4'-цианато-4-азобензен)метан 81, *бис*-(4'-цианато-4-азобен-

зен)сульфон **82**. Полимеры на основе этих мономеров давали вполне обычную температуру стеклования в диапазоне от 245°C для мономера **80** до 276°C для мономера **81**. При этом были получены anomalно низкие значения энтальпии полимеризации — 30–50 кДж/моль OCN, что в 2 раза ниже обычного. Объяснения этому дано не было.

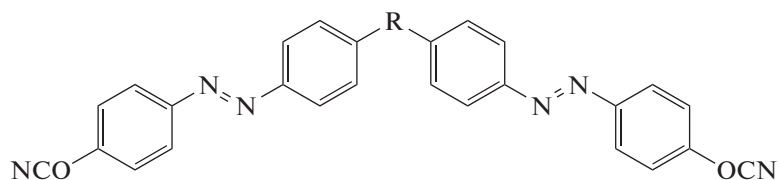
В работе [79] были синтезированы похожие соединения, но только с азотиновой группой, содержащие в цепи алкильные фрагменты различной длины — 1,4-бис-[4(4-цианатофенилазотометил)фенокси]бутан **83**, 1,4-бис-[4(4-цианато-

фенилазотометил)фенокси]пентан **84**, 1,4-бис-[4(4-цианатофенилазотометил)фенокси]гексан **85**. Полимеры на основе этих мономеров демонстрировали очень низкие значения температуры стеклования, не превышающие 200°C.

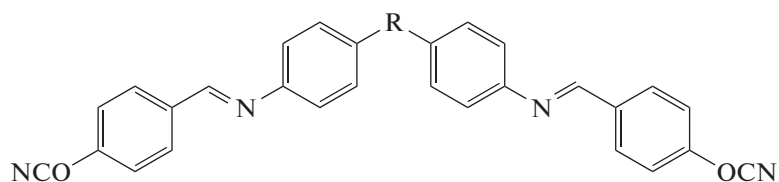
Несколько более высокий коксовый остаток для рассмотренных азотсодержащих полимеров косвенно означает более низкую горючесть по сравнению с полимерами на основе мономеров **1** и **2**, но подробных исследований горючести полимеров проведено не было.



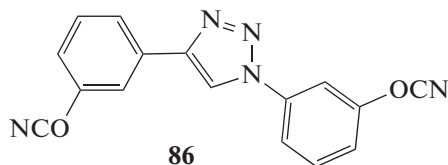
где R = H (**79**); Me (**80**)



где R = CH₂ (**81**); SO₂ (**82**)



где R = O–C₄H₈–O (**83**); O–C₅H₁₀–O (**84**); O–C₆H₁₂–O (**85**)



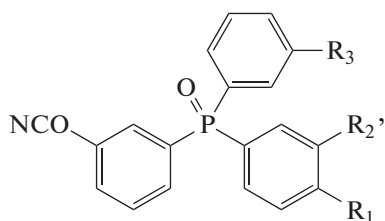
Более привлекательными на этом фоне выглядят результаты, полученные для полимера на основе [3-[1-(3-цианатофенил)триазол-4-ил]фенил]цианата **86** [80]. При высоком коксовом остатке 67 мас.% (азот, T = 800°C) полимер демонстрировал крайне низкую тепловыделяющую

способность, полученную методом микроасштабной калориметрии сгорания — 10 Дж/г К (332, 62, 24 для полимера на основе мономеров **1** [80], **8** и **9** [12] соответственно). Объяснений этой аномалии в рамках работы дано не было. Технологическим недостатком мономера **86** является

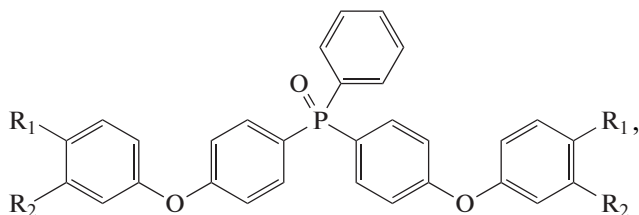
сложность переработки, вызванная маленьким временем жизни связующего в расплавленном состоянии [80].

Интересным выглядит высказанное авторами работы мнение о возможности взаимодействия триазолового кольца мономера 86 с эпоксидными группами, что может быть полезно при модификации цианатных смол с эпоксидными связующими. К сожалению, для данного полимера не была определена температура стеклования и не приведено данных по водопоглощению, которое может оказаться достаточно высоким.

Большой практический интерес представляют фосфорсодержащие мономеры. Главным мотивом исследований в данной области выступает снижение горючести полимеров. В работе [75] синтезированы мономеры на основе фосфиноксидов с различной длиной цепи и расположением цианатных групп – *бис*-(4-цианатофенил)фенилфосфиноксид **87**, *бис*-(4-цианатофенокси-4'-фенил)фенилфосфиноксид **88**, *бис*-(3-цианатофенокси-4'-фенил)фенилфосфиноксид **89**.



где $R_1 = \text{OCN}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$ (**87**); $R_1 = R_3 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCN}$ (**90**); $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_3 = \text{OCN}$ (**91**)



где $R_1 = \text{OCN}$, $R_2 = \text{H}$ (**88**); $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCN}$ (**89**).

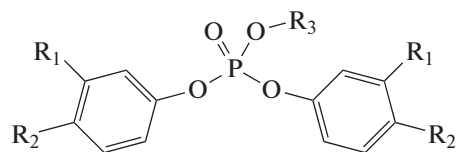
Полимеры на основе этих мономеров показывали достаточно высокие значения температуры стеклования (например, 288°C для полимера на основе мономера 88). Низкая температура стеклования полимера на основе мономера 87 (195°C) объяснялась наличием примесей. К сожалению, данных о горючести полимеров приведено не было.

В работе [53] также синтезированы мономеры на основе фосфиноксидов, однако внимание было сконцентрировано на низкомолекулярных соединениях с изменением положения цианатных групп и их количества. Помимо мономера 87 был синтезирован *бис*-(3-цианатофенил)фенилфосфиноксид **90** и *трис*-(3-цианатофенил)фосфиноксид **91**.

Для полимера на основе мономера 87 в данной работе получена температура стеклования 250°C, что намного выше, чем в работе [75]. Полимер на основе мономера 90 демонстрировал похожее значение – 268°C. Более высокое значение авторами исследования связали с неполным отверждением мономера 87 в работе [75], что привело к заниженному результату. Температуру стеклования полимера на основе мономера 91 не удалось зафиксировать до температуры 350°C, возможно она находится выше. Все полимеры показывали высокие коксовые остатки.

Отличительной особенностью исследований является проведение испытаний на горючесть. Несмотря на то что методика эксперимента отличалась от стандартной UL-94, полученные данные показывают, что введение 5–10 мас. % мономеров 87, 90, 81 в мономер 1 или 2 может значительно увеличивать стойкость полимеров на основе таких смесей к горению.

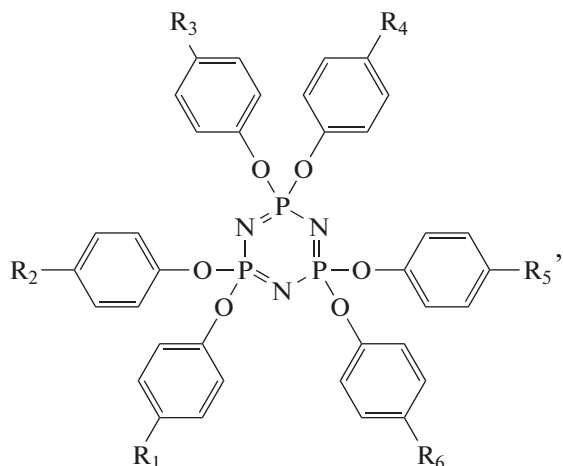
Мономеры на основе фосфатов – *бис*-(4-цианатофенил)этил фосфат **92**, *бис*-(3-цианатофенил)этил фосфат **93**, *трис*-(4-цианатофенил) фосфат **94** – были исследованы в работе [81]. На фоне невысоких характеристик полимеров на основе мономеров 92 и 93, перспективным является мономер 94, чьи полимеры дают температуру стеклования выше 360°C, а коксовый остаток составляет 68% (азот, $T = 600^\circ\text{C}$). В рамках работы не были проведены изучения механических характеристик и стойкости к горению полимеров на основе мономера 94. К недостаткам данного мономера стоит отнести узкое температурное окно переработки – отверждение начинается почти сразу после достижения температуры плавления:



где $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCN}$, $R_3 = \text{Et}$ (**92**); $R_1 = \text{OCN}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{Et}$ (**93**); $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCN}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-OCN}$ (**94**).

Отдельно следует рассмотреть мономеры на основе циклофосфазенов. Изначально был синтезирован *трис*-фенокси-*трис*-4-[(4-цианатофенил)-изопропилиден]фенокси-циклотрифосфазен **95** [82]. Способ синтеза предусматривал получение мономеров с различным содержанием цианатных групп, но не был селективен относительно получаемых изомеров – структура 95 представляет собой идеализированный случай, в реальности расположение и вид заместителей у атома фосфора могли различаться. К тому же наличие свободных групп OH у натриевой соли бисфенола-А, используемой в ходе синтеза, приводило к появлению нежелательных олигомерных

продуктов высокой молекулярной массы и выделению свободного бисфенола-А в больших количествах, что значительно загрязняло конечный мономер [82]. Полимер на основе подобного мономера показывал температуру стеклования всего 160°C. При этом кислородный индекс, характеризующий горючесть, вырос незначительно (38 против 32 у полимера на основе мономера 1):



где $R_1 = R_4 = R_6 = H$, $R_2 = R_3 = R_5 = -C(CH_3)_2-C_6H_4-n-OCN$ (**95**); $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = R_5 = R_6 = -OCN$ (**96**); $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -OCN$ (**97**).

В дальнейших исследованиях [83] был получен 1,1',3-*трис*-(4-цианатофенокси)-3',5,5-тетрафеноксидициклотрифосфазен **96**, но при синтезе использовались заместители, в которых вместо свободных групп OH задействованы *метокси*-группы, в последствии восстанавливаемые до гидроксидных. Это позволило избежать побочных реакций, однако по-прежнему приводило к получению смеси изомеров. Выделение доминирующего изомера **96** проводили хроматографическим методом. Впрочем, все эти старания не привели к существенному изменению свойств – температура стеклования полимера на основе мономера **96**

составила те же 160°C, а температура начала разложения 366°C.

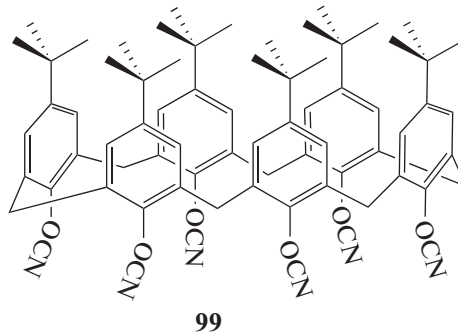
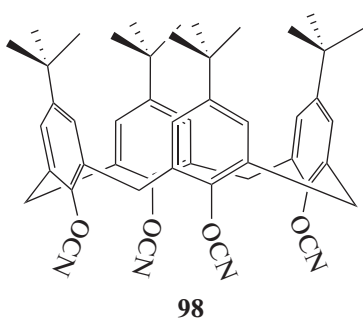
В работе [84] проведен похожий синтез и получен *гексакис*-(4-цианатофенокси)циклотрифосфазен **97**. Температура начала разложения полимера согласно этим исследованиям составила 424°C, температура стеклования не определялась.

Низкие температуры стеклования возможно объяснить не полной конверсией цианатных групп при отверждении, что отмечалось в работе [83] (подробные исследования не проводились), а также подвижностью эфирных связей, в большом количестве присутствующих в молекулах мономеров. Видны сильные различия в ЯМР-спектрах, полученных в одинаковых условиях для очень похожих соединений в работах [83, 84], что не дает уверенно свидетельствовать о точной структуре полученных мономеров.

В целом, фосфорорганические мономеры считаются эффективными добавками для уменьшения горючести материалов на основе промышленно выпускаемых бисфенольных цианатов.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОНОМЕРЫ

Совсем недавно, в связи с успехами в супрамолекулярной химии, начали появляться сообщения о синтезе новых и весьма перспективных связующих (в том числе цианатэфирных) на основе каликсаренов. В работе [85] описан синтез каликсаренов с различным количеством фенольных колец – 4, 6, 8 и получен 4-*терт*-бутилкаликс[4]арентетрацианат **98**. Показано, что помимо целевого фенола, в продуктах реакции всегда содержится некоторое количество каликсаренов с другим числом фенольных колец, при этом каликс[4]арен получен с наименьшим количеством побочных продуктов, поэтому и был выбран в качестве основы для получения цианатэфирных производных:



Температура плавления мономера **98** определена не была, однако при 300°C, когда начинали проходить реакции циклотримеризации, он все

еще оставался в твердом состоянии, что несомненно затрудняет переработку. В связи с неплавкостью мономера, получение монолитных

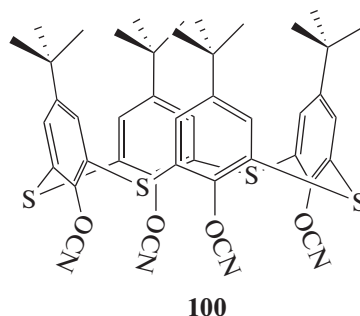
образцов проводилось из смеси мономеров 98 и 1 или полисилазаном. Температура стеклования образца на основе смеси 98 с полисилазаном составила 338°C. Температура термостабильности в инертной атмосфере определена как 410–420°C. Коксовый остаток, определенный при 900°C в атмосфере азота для полимера на основе мономера 98 без добавок, составил 47 мас. %, в то время как введение 10 мас. % полисилазана увеличивало коксовый остаток до 71 мас. %.

Также были определены размеры нанопор в отвержденном полимере методом дифракции рентгеновских лучей. Получены четыре четких пика, соответствующие значениям 1.18, 1.05, 1.0 и 0.92 нм. Известно [86], что каликс[4]арены могут находиться в четырех различных конформациях: конус, частичный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат. Для 4-*трет*-бутилкаликс [4]арена найдены энергетические барьеры перехода, полученные в различных условиях, которые составили 59–67 кДж/моль, для мономера 98 они будут несколько выше. Это означает, что при температуре отверждения мономер 98 может находиться во всех четырех конформациях, которые после прохождения реакций тримеризации станут конфигурацией макромолекулы и образуют нанопоры указанных размеров.

В работе [87] был синтезирован 4-*трет*-бутилкаликс[6]арен гексацианат **99**. Данное соединение растворимо в трихлорметане и тетрагидрофуране. Методом быстросканирующей калориметрии была определена температура плавления, которая составила 403°C, в то время как полимеризация проходила при температуре не выше 390°C. Таким образом, реакции сшивки проходят в твердой фазе, что подтверждается высокими значениями энергии активации полимеризации (380 кДж/моль), определенными в данной работе. Высказано мнение, что в процессе отверждения может проходить разрушение циклической структуры мономера, в результате чего он приобретает возможность переходить в жидкое состояние и полимеризоваться классическим способом. Это подтверждается снижением энергии активации реакции отверждения при высоких (более 80%) степенях конверсии. Температура термостойкости полученного полимера на основе мономера 99 составила 410°C, а коксовый остаток – 45% при 600°C (атмосфера аргона).

Из полученных данных можно сделать вывод, что на данный момент подобные соединения не дают преимуществ по термостойкости материалов или по температуре теплостойкости перед классическими фенолтриазиновыми смолами (см. ниже). В то же время мономеры не могут быть переведены в текучее состояние, что является значительным препятствием для переработки. Однако они могут быть использованы в качестве

добавки для классических цианатэфирных связующих. В связи с этим перспективным кажется синтез 4-*трет*-бутилтиокаликс[4]арен тетрацианата **100**, в котором метиленовые мостики заменены на сульфидные:



От полимеров на основе смеси классических мономеров со **100** можно ожидать пониженной горючести, повышенной стойкости к внешним агрессивным средам и т.д., что свойственно материалам на основе серосодержащих мономеров. Считается [88], что метиленовые мостики являются слабым звеном при термоокислительном разрушении фенольных смол. Замена их на сульфидные звенья поможет повысить термоокислительную стойкость полимеров. Эта гипотеза косвенно подтверждается данными по термоокислительной стойкости полимеров на основе мономеров 3 и 74, где полимер с сульфидными мостиками показывал заметно большую стабильность [5].

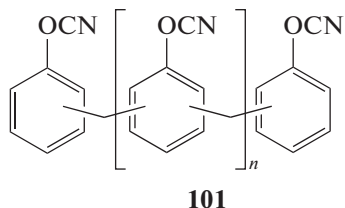
Перспективным направлением может стать использование резорцинаренов в качестве исходного сырья для синтеза цианатов, а также каликсаренов без *трет*-бутильных группировок.

ОЛИГОМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

До настоящего момента все рассматриваемые соединения имели относительно невысокие молекулярные массы и ограниченную длину молекулы. Значительный интерес представляют олигомерные цианаты. Функциональные группы в них могут находиться как на концах олигомерной молекулы, так и в качестве боковых заместителей.

Ярким представителем последних выступают фенол-триазиновые олигомеры (ФТ-смолы) – цианатэфирные производные фенолформальдегидных смол – первые исследования и попытки внедрения которых относятся к самым ранним этапам развития цианатэфирных связующих [89, 90]. Обладая технологичностью эпоксидных связующих (возможность нахождения в жидком состоянии), теплостойкостью полиимидных связующих, низкой горючестью фенолформальдегидных смол, но при этом не выделяя летучих продуктов при отверждении ФТ-смолы считаются привлекательной основой для получения пластиков с превосходными свойствами. Общая схема новолачных ФТ-смол может быть представле-

на структурой **101**. Здесь и далее представлена только общая для всех изомеров структура, так как ФТ-смолы и другие олигомеры представляют смеси изомеров. Они составляют основу таких промышленных связующих, как “Primaset PT-15”, “Primaset PT-30”, “Primaset PT-60” [5, 91]:



101

Молекулярная масса олигомеров колеблется от 320 до 2000 [5] (молекулярная масса элементарного звена 131). Агрегатное состояние при комнатной температуре с увеличением молекулярной массы изменяется от вязко-жидкого (320–420 г/моль, вязкость ~300 Па с [79]) до твердого (650–2000 г/моль). С увеличением температуры вязкость связующих уменьшается, позволяя перерабатывать их классическими методами. Так, при температуре 72°C вязкость низкомолекулярного олигомера уменьшается до 1 Па с. К сложностям переработки ФТ-смол можно отнести непостоянство кинетики отверждения, что связано с трудностью очистки связующих после синтеза — присутствующие примеси могут значительно влиять на скорость реакций отверждения [5].

Температура стеклования полимеров может быть более 400°C, что значительно выше аналогичных значений температуры для полимеров на основе фенолформальдегидных смол и цианатэфирных связующих на основе бисфенолов, при этом данный показатель значительно зависит от температуры отверждения [88]. Для достижения максимальной температуры стеклования необходимо проводить отверждение при температуре более 300°C, что вызвано низкой гибкостью цепей и сложностями прохождения реакций сшивки при низких значениях температуры [42]. Необходимость сильного нагревания для достижения высоких степеней конверсии затрудняет переработку. В работе [42] была определена температура стеклования для полностью отвержденного связующего “Primaset PT-30” методом ДМА как 390°C. В работе [92] значения температуры стеклования для полностью отвержденных “Primaset PT-30” и “Primaset PT-15” были определены значительно ниже — 275 и 330°C соответственно. Хотя из представленных результатов этой работы совершенно непонятно для образцов с какими степенями конверсии они были определены. Температура начала тепловой деформации (DTUL) в работе [33] была установлена как 442°C.

Температура термостойкости полимеров на основе этих смол составляет 400–450°C [42, 88,

93], при этом коксовый остаток составляет 55–75 мас. % ($T = 600^\circ\text{C}$, в азоте). Горючесть отвержденных новолачных ФТ-смол оказывается заметно ниже, чем для полицианатов на основе бисфенолов [12].

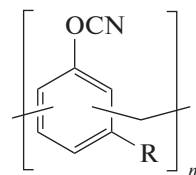
Важной, но малоизученной областью является длительная термоокислительная стойкость новолачных полициануратов. Как показывают исследования полимеров на основе “Primaset PT-30” в работе [94], постепенная деструкция в окислительной атмосфере может оказаться основным фактором долговечности изделий из этих связующих. Образец полимера термостатировался в атмосфере воздуха при 250°C (т.е. намного ниже температуры стеклования), проводилась фиксация уменьшения массы образца. Заметные изменения начинались при времени выдержки порядка 225 ч, после чего начиналось постепенное уменьшение массы. После выдержки в течение 3600 ч масса образца уменьшилась до 45% от первоначальной.

Влагопоглощение для образцов практически полностью отвержденного полимера на основе “Primaset PT-15” составляет не менее 3 мас. %, а в ряде исследований достигало отметки в 8% [42, 92, 94]. Эти значения значительно выше, чем для полимеров на основе бисфенолов. Влагопоглощение приводит к падению температуры стеклования полицианатов до 245°C (“Primaset PT-30”) [42] и 260°C (“Primaset PT-15”) [92].

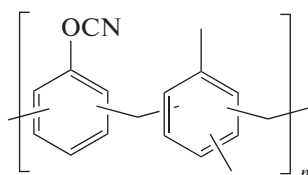
Диэлектрическая проницаемость отвержденных новолачных ФТ-смол оказывается несколько выше, чем для других полициануратов — 3.08 (1 МГц) [6, 88, 91], 2.97 (1 ГГц) [5, 8] (значения при комнатной температуре).

Полимеры на основе этих связующих демонстрируют более высокую хрупкость — скорость высвобождения энергии деформации G_{IC} для полимеров на основе связующих “Primaset” составляет 60 Дж/м² (140 Дж/м² полимера на основе мономера 1) [6, 91].

Имеющиеся недостатки новолачных ФТ-смол стимулируют поиск новых связующих. Предлагаются родственные олигомеры на основе метакрезола **102** [95], резорцинола **103** [96], диметилбензола **104** [97]:



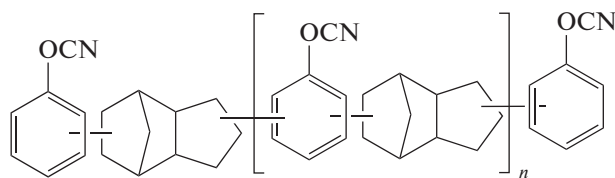
где R = Me (**102**); OCN (**103**)



104

Сведения о свойствах полимеров на основе мономеров 102 и 103 в литературе не приводятся, хотя следует ожидать, что мономер 103, обладая большей функциональностью, будет давать полимеры с большей плотностью сшивки, но при этом обеспечить полную конверсию цианатных групп будет сложно. Для полимера на основе мономера 104 была установлена температура стеклования 158°C , хотя значительное падение модуля упругости наблюдалось уже при 80°C . Степень конверсии для испытываемого образца не определялась, но можно заключить, что отверждение прошло недостаточно полно, так как проводилось при температуре не превышающей 220°C (пусть даже и с использованием катализатора). Температура начала разложения полимера составила 397°C . Влагопоглощение полициануратов составило 0.43%, что выглядит сильно занижено. Значение диэлектрической проницаемости было определено на уровне 2.85 (1 МГц) [97]. Молекулярно-массовое распределение мономера 104 не изучалось.

Развитие ФТ-смол, так или иначе, проходило с оглядкой на развитие своих прекурсоров – фенолформальдегидных связующих. Успехи в синтезе фенолдициклопентадиеновых смол (без использования формальдегида) [98] привели к появлению весьма успешных цианатэфирных производных на их основе (входят в состав связующих “Primaset DT 4000”, “Primaset DT 7000”):



105

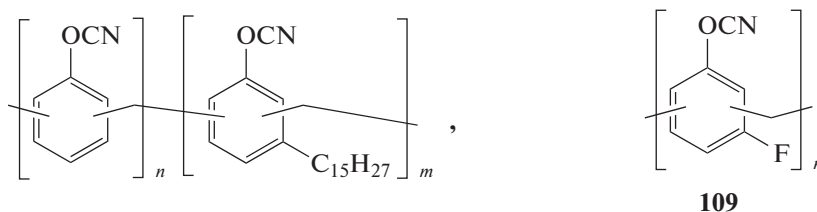
Полимеры на основе мономера 105 имеют температуру стеклования от 223 до 265°C [5, 6, 91], что ниже температуры стеклования полимеров новолачных ФТ-смол. В то же время они показывают меньшее влагопоглощение 1.4–2.0% [91, 92, 66], диэлектрическую проницаемость 2.8 [8, 91, 66] и большую скорость высвобождения энергии де-

формации 125 Дж/м^2 [91] по сравнению с традиционными новолачными ФТ-смолами.

Относительно структуры этого соединения наблюдается путаница в литературе. В части работ указывается, что это мономерное соединение [6, 66], в ряде работ, что это олигомерное связующее [5, 91, 92]. Путаница, видимо, связана с недостатком информации о молекулярно-массовом распределении олигомеров. В работе [92] показано, что количество звеньев n колеблется от 0 до 2. При $n = 0$ мы действительно получаем мономер. Однако информация о доле такого соединения в олигомерной смеси не обнаружена, возможно, она высока. Это дало повод авторам работы [6] рассматривать мономер 105 как мономерное соединение, что не совсем правомерно.

Для уменьшения хрупкости ФТ-смол в работе [99] было предложено модифицировать исходные фенолформальдегидные смолы карданолом, который, впрочем, уже давно применяется для их модификации [100]. Получаемый из природного сырья карданол представляет собой смесь похожих соединений, различающихся количеством и расположением двойных связей в алкильном радикале [98]. Преобладающими компонентами являются изомеры с тремя двойными связями. В работе [99] были синтезированы резольные и новолачные фенолформальдегидные смолы с различным содержанием карданола в качестве исходного сырья ФТ-смол. Были определены среднемассовые молекулярные массы олигомеров этих смол. Для новолачных смол (кислотный катализ) они определены в диапазоне 3760–4220 г/моль, для различного содержания карданола (структура 106, 107, 108) молекулярная масса карданольного звена 337 г/моль). Резольные смолы (щелочной катализ) показали более высокие значения – 11000–12700 г/моль.

Термическая стабильность полимеров (определенная в атмосфере азота), полученных из этих связующих, уменьшалась с увеличением содержания карданольных звеньев с 430°C для полимера без карданола, до $\sim 300^{\circ}\text{C}$ при 100% содержании карданольных звеньев. При этом коксовый остаток уменьшался с 70 мас.% до практически полного нуля. Отмечены сложности с хранением связующих – некоторые образцы отверждались сразу же после получения. К сожалению, в работе не было определено влияние такой модификации на хрупкость получаемых полимеров, поэтому оценить ее качество не представляется возможным:

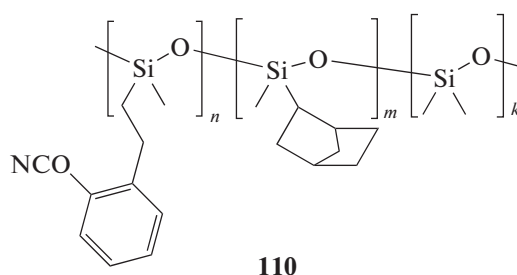


ω (карданолян. зв.) = 20% (**106**); 40% (**107**); 100% (**108**)

В литературе не удалось обнаружить сообщений о синтезе и свойствах фторсодержащих олигомеров ФТ-смола, несмотря на перспективность подобного рода соединений. Однако были синтезированы подобные олигомеры для фталонитрильных связующих [101]. При синтезе исходной новолачной смолы был использован 3-фторфенол вместо обычного фенола. Полимер на основе нового фталонитрильного олигомера показал более низкую диэлектрическую проницаемость по сравнению с полимером на основе традиционного новолача. При этом термостабильность и теплостойкость практически не изменились. К сожалению, не были проведены измерения влагопоглощения полученных образцов. Структура мономера **109** показывает строение аналогичного цианатэфирного олигомера на основе новолачной смолы 3-фторфенола. Синтез подобных олигомеров оказывается еще более простым, чем в работе [101]. Перспективным кажется размеще-

ние нескольких атомов фтора на фенольном кольце, а также получение соолигомеров с традиционными фенолами.

Патент [102] описывает получение сополимеров **110** на основе диметилсилоксана, метилбисцикло[2.2.1]гептилсилоксана и метил-2-цианатофенилэтилсилоксана, где норборненовый боковой заместитель сходен по строению с дидециклопентадиеновыми фрагментами мономера **105**. Исходный олигомер представляет собой соолигомер диметилсилоксана и метилгидридсилоксана со среднемассовой молекулярной массой 2000–2500 г/моль. Гидридные группы выполняют роль реакционных центров для присоединения боковых заместителей с цианатной группой. Коэффициенты n , m , k могут меняться в зависимости от соотношения исходных компонент для синтеза в реакционной смеси:

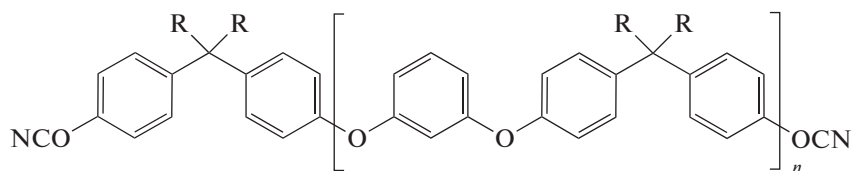


110

Данных о свойствах полимеров на основе мономера **110** приведено не было, так как его планировалось использовать совместно с олигомером **105**. Полимеры на основе смеси этих соединений были получены и показывали неплохую температуру стеклования в диапазоне 240–265°C. Было отмечено наличие двухфазной структуры в конечном полимере, вызванной выделением силоксановых олигомеров в отдельную фазу, что вполне ожидаемо.

Олигомерные цианаты с функциональными группами на концах олигомерной цепочки также являются предметом исследований. Самым простым классом соединений выступают цианатэфирные олигомеры на основе ариленоксидов. Соединения такой структуры известны уже давно

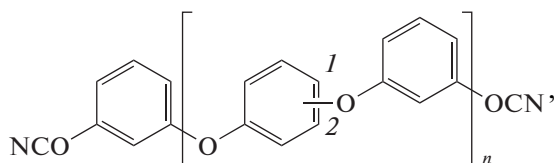
[5, 19]. Модифицированная реакция Ульмана, по которой происходит синтез олигомеров, дает возможности для получения разнообразных по строению соединений. Не так давно подобные соединения были вновь синтезированы и исследованы. В работе [103] синтезировалось олигомерное связующее **111** на основе бисфенола-А. Преобладающим олигомером, в конечном продукте, было соединение с $n = 1$. Более точного исследования молекулярно-массового распределения не проводилось. Теми же исследователями и по той же методике был синтезирован олигомер **112** на основе бисфенола-АФ [104]. Исследование молекулярно-массового распределения также не проводилось. Оба полученных соединения были жидкими при комнатной температуре:



где R = Me (**111**); CF₃ (**112**).

Температура стеклования полимеров на основе соединений **111** и **112** была установлена как 140 и 175°C соответственно, что значительно ниже, чем у полимеров на основе мономера **1**. Исследование термической стабильности полимеров показало, что они начинают разрушаться при 425 и 430°C и имеют коксовые остатки 33 и 50% соответственно ($T = 700^\circ\text{C}$, атмосфера азота). Для полимера на основе мономера **111** также было определено водопоглощение, которое составило 2.2 мас. %.

В надежде повысить температуру стеклования были синтезированы олигомеры на основе резорцинола, строения **113**, **114**, **115**, **116** [105]. Эти олигомеры отличались по длине цепочки и по месту присоединения эфирной связи. Подробного исследования распределения молекулярной массы полученных соединений не было, но указывалось, что преобладающими олигомерами были соединения с $n = 1$ и 3, в зависимости от условий синтеза. Полученные соединения были жидкими при комнатной температуре:

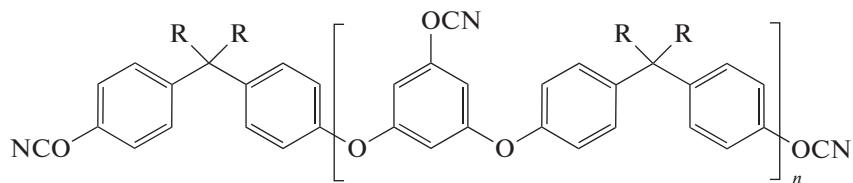


где $n = 1$, позиция 1 (**113**); $n = 1$, позиция 2 (**114**); $n = 3$, позиция 1 (**115**); $n = 3$, позиция 2 (**116**).

На основе этих олигомеров получены полимеры, которые показывали значения температуры стеклования 118, 122, 74 и 78°C для мономеров **113**, **114**, **115** и **116** соответственно, что даже ниже, чем для полимеров на основе мономера **111**. Это лишний раз показывает, что причиной низких значений температуры стеклования является именно подвижность эфирных мостиков. Также ясно, что увеличение длины олигомера приводит

к уменьшению температуры стеклования, что связано с уменьшением плотности сшивки.

Именно по этой причине в работе [106] синтезированы олигомеры на основе бисфенола-А и бисфенола-АФ как с концевыми, так и боковыми функциональными группами строения **117** и **118** соответственно. Соединения были получены в виде смеси олигомеров с $n = 1-5$, но определение доли каждой фракции не проводилось. Олигомеры также имели жидкое агрегатное состояние при комнатной температуре:



где R = Me (**117**); CF₃ (**118**).

Наличие боковых функциональных группировок повышает плотность сшивки и тем самым увеличивает температуру стеклования полимеров на основе этих соединений. Действительно, температура стеклования полимеров на основе соединений **117** и **118** определена как 287 и 286°C соответственно, что сопоставимо с полимерами на основе мономера **1**. Температура термостойкости полицианатов была установлена как 380 и 410°C, а коксовые остатки 44 и 52 мас.% ($T = 900^\circ\text{C}$, ат-

мосфера азота). Также установлена диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре, которая составила 3.75 и 3.41 для соединений **117** и **118**.

К сожалению, для всех полученных полимеров не была определена ударная стойкость, хотя именно для ее увеличения были изначально синтезированы данные соединения.

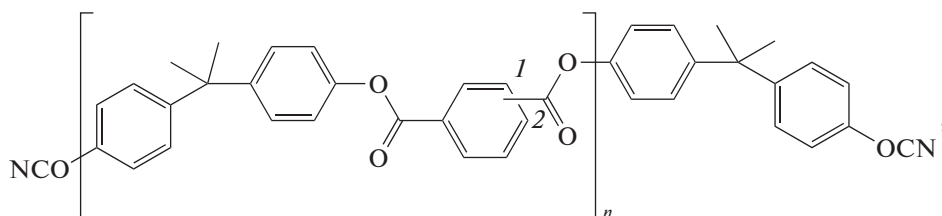
Хотелось бы отметить противоречие между данными работ [5, 19] и [103-106]. В работах [5, 19]

представлены мономеры похожие по строению на соединения 113–116. Указывалось, что они имели температуру плавления не ниже 100°C, в то время как в соответствии с работами [103–106] они жидкие даже при комнатной температуре.

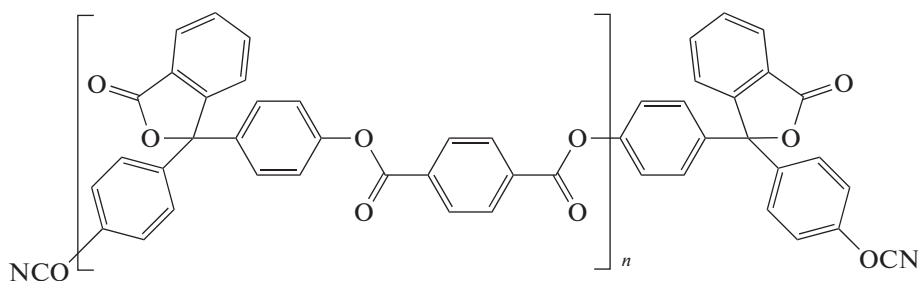
Были получены олигомеры 119, 120, 121, 122 различной длины с концевыми цианатэфирными группами на основе арилатов [107]. В основе способа их получения лежит реакция между дихлорангидридами карбоновых кислот (*изо*-, терефталевой кислот) с дифенолами (бисфенол-А, фенолфталеин). Гибкие условия синтеза дают возможность для получения цепочек различной длины. Соединения 119, 120, 121 представляют со-

бой смеси изомеров, так как при их синтезе использовалась смесь *изо*- и терефталевой кислот, в то время как при синтезе мономера 122 только терефталевая кислота. Температура размягчения полученных олигомеров составляла 130, 150, 160 и 250°C соответственно. Данных о вязкости не приводится.

Была определена температура стеклования для соответствующих полимеров, составляющая 220, 210, 190 и 290°C для соединений 119, 120, 121 и 122 соответственно. Температура термостабильности для полимеров на основе соединений 119 и 120 составила 350°C:



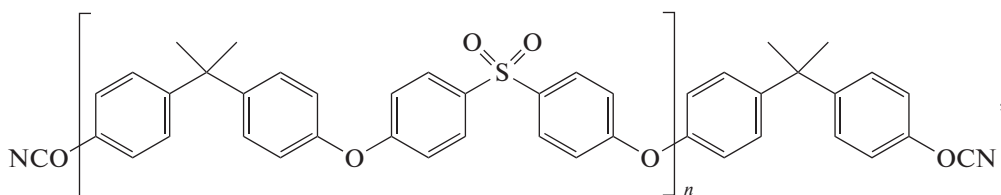
где $n = 1$ (**119**); 3 (**120**); 5 (**121**)



122 ($n = 5$)

В работе [107] синтезированы олигомеры 123, 124, 125 на основе дифенилсульфона. Способ получения был аналогичен, только вместо хлорангидридов кис-

лот использовались *бис*-(4-хлорфенил)сульфон. Температура размягчения для полученных соединений составила 105, 148 и 150°C соответственно.



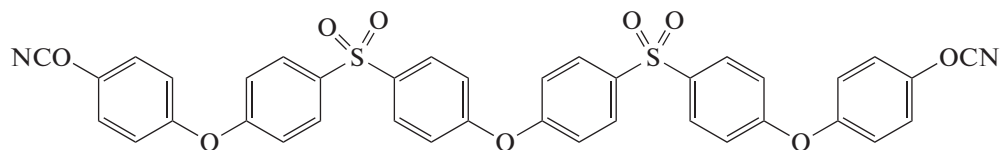
где $n = 1$ (**123**); 3 (**124**); 5 (**125**).

Полимеры, полученные на основе соединений 123, 124, 125, демонстрировали температуру стеклования 240, 220, 190°C, показывая уже привычную картину уменьшения при увеличении длины олигомерной цепочки. Температура термостой-

кости составила 370 и 390°C для мономеров 123 и 125. Аналогичные соединения получены в работе [108], в которой исследовались кинетические особенности реакции отверждения данных олигомеров.

В патенте [77] сообщалось о синтезе олигомера **126** с температурой плавления 120°C. Данных о свой-

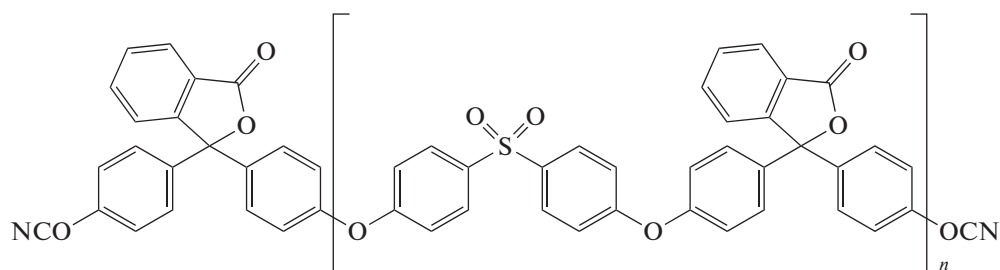
ствах полимера не сообщалось, однако ожидать высоких значений температуры стеклования не стоит:



126

В литературе не удалось обнаружить данные о синтезе олигомеров строения **127**, которые можно рассматривать как аналог соединения **122**. Соединение **127** может быть полезно как добавка для уменьшения хрупкости полимеров на основе классических цианатэфирных связующих. Полисульфоны аналогичного строения, но без концевых цианатных групп, уже применяются в

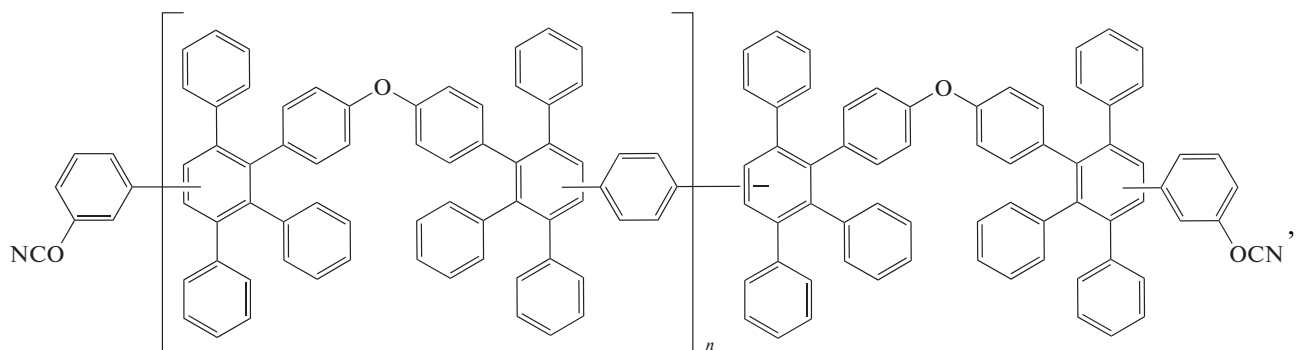
модификации цианатных смол и рассмотрены в работах [109–111]. Модификация 1 такими полисульфонами приводит к значительному увеличению ударной вязкости по Шарпи получаемых полимеров (с 17 до 55 кДж/м² [109]), несколько уменьшая температуру стеклования (с 250 до 237°C [111]):



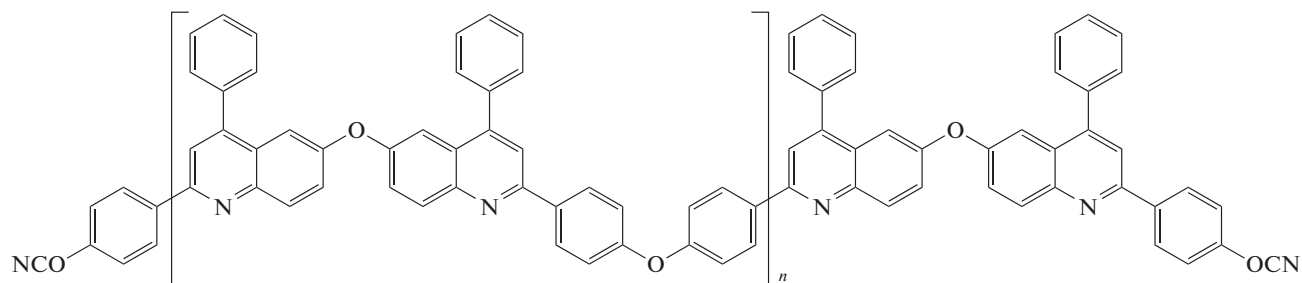
127

В работе [112] синтезированы фениленовые олигомеры **128**, **129**, а также фенилхинолиновые олигомеры **130**, **131** с концевыми цианатэфирными группами. Условия синтеза **128** и **129** подразумевают отсутствие селективности в месте присоединения фенильных мостиков в главной цепи олигомера, поэтому они представляли собой смесь изомеров. Среднечисловые молекулярные массы для соединений **130**, **131** были оценены как 2900, 6800 г/моль соответственно. Полученные

олигомеры показывали высокие значения температуры размягчения (плавления) – 136, 272, 183 и 240°C для соединений **128**, **129**, **130** и **131**. Полицианураты на их основе продемонстрировали температуру стеклования 216, 305, 260 и 265°C соответственно. Эти значения ниже значений температуры стеклования соответствующих полифениленов и полифенилхинолинов, которые составляют 327 и 266°C. Температура термостабильности полимеров составила порядка 400°C:



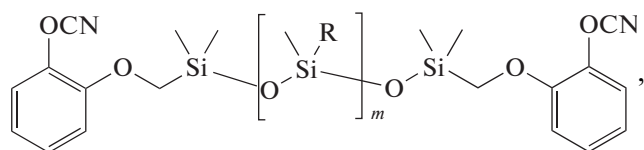
где $n = 0$ (**128**); 4 (**129**)



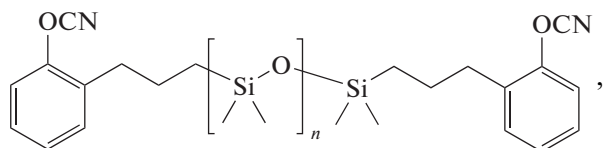
где $n = 4$ (**130**); 10 (**131**).

Синтезированы кремнийорганические олигомеры цианатными группами. Использование силоксановых цепочек привлекает исследователей, которые хотят уменьшить хрупкость, влагопоглощение, диэлектрическую проницаемость и горючесть шитых материалов, а также повысить химическую стойкость.

В работах [113, 114] описан способ получения цианатов строения **132–136** с диметилсилоксановыми и метилфенилсилоксановыми фрагментами. Для полимеров на основе этих соединений при увеличении длины силоксановой цепочки снижается температура стеклования — для полимера на основе соединения **132** она составляет 180°C , для **133** уже -75°C , а для **134** достигает -100°C [19]. Аналогичная картина наблюдается и для полимеров на основе соединений **135**, **136**, составляя -10 и -25°C соответственно [19]. Таким образом, на основе этих соединений возможно получение высокоэластичных материалов в широком диапазоне температуры. Температура термостойкости для этих полимеров была определена в границах $250\text{--}360^\circ\text{C}$, повышаясь с увеличением длины силоксановой цепочки:



где $R = \text{Me}$, $m = 0$ (**132**); $R = \text{Me}$, $m = 10$ (**133**); $R = \text{Me}$, $m = 70$ (**134**); $R = \text{Ph}$, $m = 3$ (**135**); $R = \text{Ph}$, $m = 10$ (**136**)

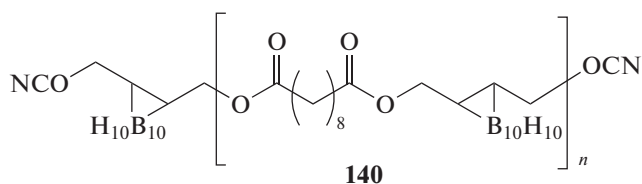


где $n = 1$ (**137**); 2 (**138**); 3 (**139**).

В работе [115] были синтезированы похожие соединения **1,3-бис-(3'-(2-цианатофенил)пропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан 137**, **1,5-бис-(3'-(2-цианатофенил)пропил)-1,1,3,3,5,5-гекса-**

метилдисилоксан 138, **1,7-бис-(3'-(2-цианатофенил)пропил)-1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилдисилоксан 139**, однако они имели невысокие молекулярные массы. Температура плавления указанных соединений **5**, **9**, -12°C соответственно. Полимеры на основе этих олигомеров также показывают невысокие значения температуры стеклования -15 , -8 , -43°C соответственно, что схоже с полимерами на основе соединений **132–136**. При этом значения температуры термостабильности определены как 445 , 438 и 410°C . Хотя сравнивать их с данными по предыдущим полимерам не корректно, так как методики определения различались. Кокосовый остаток полициануратов был невысокий и уменьшался с увеличением длины силоксанового фрагмента от 23 до 9% для соединений **137** и **139** соответственно. Также были исследованы диэлектрические свойства полимеров для различных частот электромагнитных волн. Для полимера на основе мономера **139** диэлектрическая постоянная составила 28.5 (1 ГГц) и 2.47 (15 ГГц). Измерения на различных частотах проводились разными методиками, поэтому их сравнение затруднено.

Аналогично мономерам **54**, **55** был синтезирован их олигомерный аналог **140** ($n = 7$), содержащий карборановые фрагменты [19]. Полученный полимер имел температуру стеклования 10°C и температуру термостабильности 345°C , представляя собой эластомер в данном интервале температуры. Более подробных сведений не приводилось:



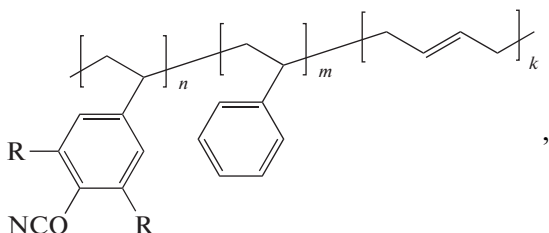
Для всех рассмотренных олигомерных цианатов с концевыми функциональными группами можно отметить основную сложность в применении — полимеры, полученные на их основе, не показывают высоких значений температуры

стеклования – редко выше 250°C, а часто ниже 200°C. К тому же процессы их получения, как правило, трудоемки и связаны с высокими значениями температуры и агрессивными средами, что рождает проблемы экономического характера. Однако такие соединения могут быть использованы в смеси с другими олигомерами, в частности наиболее перспективным кажется их применение для увеличения ударной стойкости классических полицианатов.

ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Первые сообщения о синтезе полимерных цианатов с боковыми функциональными группами появились достаточно давно [116]. Их можно получить радикальной полимеризацией из низкомолекулярных цианатов, содержащих винильные группы. Также возможна их сополимеризация с другими непредельными соединениям традиционными способами.

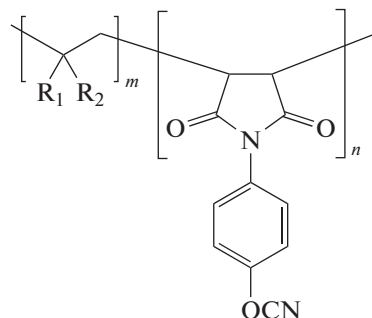
В частности, в работах [88, 117] сообщалось о синтезе полимерных цианатов на основе стирола, а также различных статистических сополимеров – поли(4-цианатофенилэтилена) **141**, сополимеров 4-цианатофенилэтилена и стирола **142**, 3,5-диметил-4-цианатофенилэтилена и стирола **143**, 4-цианатофенилэтилена и бутадиена **144**:



где $R = H, m = 0, k = 0$ (**141**); $R = H, m \neq 0, k = 0$ (**142**); $R = Me, m \neq 0, k = 0$ (**143**) $R = H, m = 0, k \neq 0$ (**144**).

Соединения **142** и **143**, полученные в работе [117], имели среднемассовые молекулярные массы $(35.2$ и $29.1) \times 10^3$ г/моль соответственно. Их предлагалось применять в качестве фоточувствительных полимеров (негативных фоторезистов), что возможно за счет сшивания полимеров при облучении их ультрафиолетом, которое было продемонстрировано как возрастание доли неразстворимой фракции в образце при увеличении дозы излучения. Отмечено, что соединение **142** в большей степени чувствительно к облучению, чем **143**. Также показано, что под действием УФ-излучения происходит реакция изомеризации цианатных групп в изоцианатные группировки, что дает возможность селективной модификации облученных областей.

В работе [118] предложен несколько иной способ синтеза цианатных полимеров. Предлагается сначала радикальной полимеризацией получать макромолекулы с гидроксильными боковыми группами, которые в последствии переводятся в цианатные. В настоящей работе были синтезированы статистические сополимеры различных мономеров – стирола, метилметакрилата, бутилакрилата с 4-гидроксибензилмалеимидом (ГФМ), гидроксильные группы которого в последующем переводились в цианатные с получением полимеров **145**, **146**, **147** соответственно. Среднемассовые молекулярные массы полученных полимеров составляли $(118.0$ и $45.1) \times 10^3$ (для соединений **146** и **147**). Содержание ГФМ в полимерах изменялось от 15 до 45 мол.%. Здесь приводятся данные по самым термостойким полимерам:



где $R_1 = Ph, R_2 = H, 45$ мол.% ГФМ (**145**); $R_1 = COOCH_3, R_2 = Me, 28.7$ мол.% ГФМ (**146**); $R_1 = COOC_4H_9, R_2 = H, 40$ мол.% ГФМ (**147**).

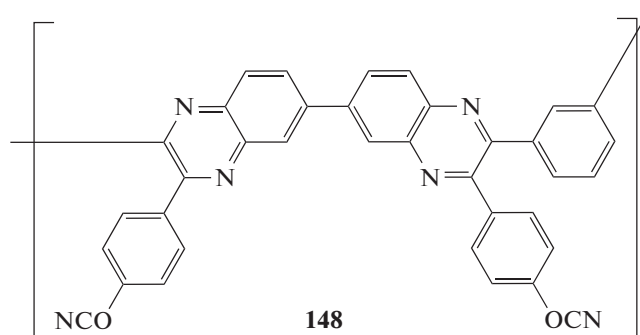
Проведены исследования на термостойкость уже отверженных полимеров. Температура начала разложения составила 365 (**145**), 310 (**146**) и 275°C (**147**). Для гомополимеров стирола, метилметакрилата и бутилакрилата получены значения 300, 340, 295°C. Для всех полимеров наблюдался значительный коксовый остаток – 55, 37 и 35% соответственно (азот, $T = 700^\circ C$), в то время как для гомополимеров (без ГФМ) он равнялся нулю.

Значения температуры стеклования полученных полимеров определены не были, что не дает возможности судить об их теплостойкости. Представлены лишь значения температуры стеклования исходных стирольных сополимеров с малеимидными фрагментами с группами OH методом ДСК. Они оказались очень высокими – порядка 230°C при содержании малеимидных звеньев 20 мол.%, что кажется завышенным значением, ведь для стирольных сополимеров вообще не свойственны такие высокие показатели [119]. Для атактического полистирола, получаемого радикальной полимеризацией, температура стеклования составляет около 100°C. Это ставит под сомнение полученные результаты.

В качестве конструкционных материалов полимерные цианаты широкого распространения не получили, по всей видимости из-за того, что шитые полимеры на их основе не имеют высокотемпературных свойств и могут быть заменены более распространенными аналогами. Такие полимерные соединения, возможно, были бы полезны для модификации классических полициануратов или получения слабосшитых полимерных систем подобно силанольносшиваемому

полиэтилену, однако сведений о подобном использовании найти не удалось.

Высокую температуру стеклования показал полифенилхиноксалин **148** с цианатными группами [120]. Температура стеклования отвержденного полимера определена не была, но составляла не менее 400°C, что намного больше других рассмотренных здесь полимерных цианатов. Только сложность переработки и дороговизна таких полимеров затрудняет их практическое использование:



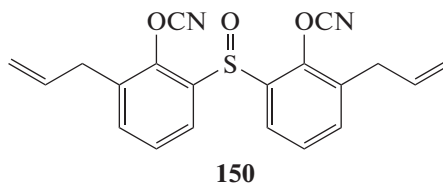
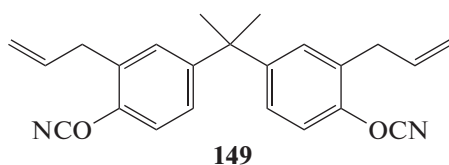
ГИБРИДНЫЕ МОНОМЕРЫ

Особую группу мономеров представляют соединения, совмещающие различные функциональные группы в молекуле. Одним из направлений исследований является получение мономеров, которые используются в смесях цианатэфирных связующих с другими высокотемпературными связующими, в частности в смесях с бисмалеимидными мономерами (БТ-смолы). Совмещение этих разнородных соединений представляет собой попытку, с одной стороны, улучшить перерабатываемость бисмалеимидных материалов и избавиться от хрупкости, а с другой – повысить теплостойкость цианатэфирных связующих.

Отверждение цианатэфирных смол проходит в результате взаимодействия цианатных групп, в то

время как бисмалеимиды отверждаются в результате прохождения реакций Дильса–Адера с участием двойных связей. В связи с этим было предложено использовать гибридные соединения, обладающие способностью взаимодействовать с обоими видами мономеров для получения более однородной структуры отвержденного материала, которая будет представлять связанную взаимопроницающую сетку полимеров.

В работе [121] был синтезирован 2,2-бис-(3-аллил-4-цианатофенил) пропан **149**. Взаимодействие этого мономера с бисмалеимидными фрагментами осуществляется за счет наличия аллильной группы с двойной связью, в то время как наличие двух цианатных групп позволяет реагировать с другими цианатными мономерами:



В работе [122] исследованы термодинамика отверждения соединения **149**, а также свойства полимеров на основе чистого мономера и смеси с бисмалеимидами. Температура стеклования при первом испытании составила 161°C, при повтор-

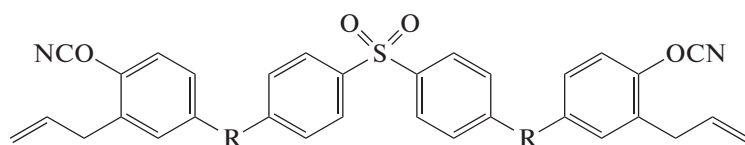
ном исследовании того же образца она была определена как 360°C. Такое поведение свидетельствует о неполном отверждении полимера при подготовке образца к первому испытанию и, по всей видимости, за температуру стеклования

стоит принять именно второе значение. Такое высокое значение, по сравнению с полимерами на основе мономера 1, есть результат прохождения реакций сшивания не только по цианатным группам, но и по двойной связи. Температура термостабильности гомополимера 149 была определена как 375°C.

Похожий мономер бис-(3-аллил-2-цианатофенил)сульфоксид **150** был синтезирован в работах [74, 123]. Гомополимер на основе соединения 150 имел температуру термостабильности 385°C и коксовый остаток 54% ($T = 800^\circ\text{C}$, азот). Температура стеклования не определена. Были проведены термодинамические исследования смесей 150 с бисмалеимидом, на основании которых высказано предположение о том, что наиболее оп-

тимальным соотношением компонентов в смеси для увеличения ударной вязкости полимера будет 3 : 1 соответственно. Однако экспериментальной проверки этого предположения проведено не было.

Синтезированы [124] олигомеры бис-{[4-(3-аллил-4-цианатофенокси)]фенил} сульфон **151** и бис-{[4-[(3-аллил-4-цианатофенил)изопропилен]фенокси]фенил} сульфон **152**. Температура плавления 63 и 70°C. Получены гомополимеры на основе этих мономеров, хотя данных по температуре стеклования не приводится. Для полимера на основе соединения 152 указывается температура термостабильности 300°C:



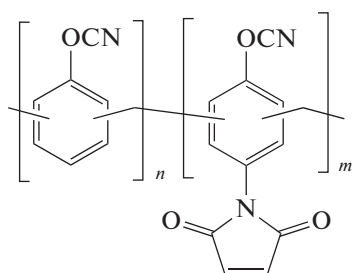
где R = O (**151**); O-C₆H₄-C(CH₃)₂ (**152**).

В работе [125] было исследовано влияние соединений 151, 152 на свойства полицианата, полученного из смеси этих соединений с мономером 1 и бисмалеимидным связующим. Результаты, полученные для чистых (неармированных) полимеров, весьма противоречивы. С одной стороны, полимеры на основе тройной смеси мономеров показывали температуру стеклования ниже чем для полимера на основе мономера 1. Так, для смеси 1 (70%) : бисмалеимид (20%) : соединения 151 (10%) получена температура стеклования 254°C (максимальное значение для всех исследованных смесей), в то время как для полимера на основе мономера 1 она составила 260°C, а для бисмалеимидного полимера – 430°C. Но в то же время полимер на основе двойной смеси 1 (65%) : бисмалеимид (35%) демонстрировал еще более низкую температуру стеклования 225°C. С другой стороны, наблюдалось неаддитивное увеличение скорости высвобождения энергии деформации G_{IC} . Так, для полимера на основе смеси 1 (70%) : бисмалеимид (20%) : соединения 152 (10%) она составила 126 Дж/м², в то время как для полимера на основе мономера 1 – 112 Дж/м², а для бисмалеимидного полимера только 11 Дж/м². Полимер на основе двойной смеси 1 (65%) : бисмалеимид (35%) демонстрировал $G_{IC} = 105$ Дж/м². Влияния соединений 151 и 152 на модуль упругости полученных материалов не наблюдалось.

Несмотря на общее положительное влияние этих мономеров, эффективность их применения

кажется недостаточной. Внедрение объемных группировок и получение соединений аналогичных 127, вероятно, сможет повысить температуру стеклования при сохранении положительного влияния на хрупкость полимеров.

В работе [126] синтезированы гибридные олигомеры ФТ-смола строения **153**, **154** на основе новолачной смолы, содержащей как цианатэфирные группировки, так и малеимидные, и отличающиеся содержанием малеимидных фрагментов (20 и 27 мас. % в пересчете на исходный 4-гидроксибензилмалеимид, используемый при синтезе) и имеющие среднемассовые молекулярные массы 5540 и 5610 г/моль соответственно (молекулярная масса звена с малеимидным фрагментом 226 г/моль). Введением малеимидных и цианатэфирных групп пытались повысить термостойкость исходной фенолформальдегидной смолы, а также увеличить коксовые остатки при разложении:



где ω (4-гидроксибензилмалеимид) = 20% (**153**); 27% (**154**)

Таблица 1. Монофункциональные цианатэфирные мономеры

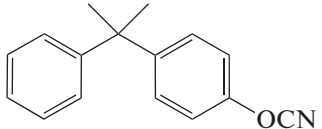
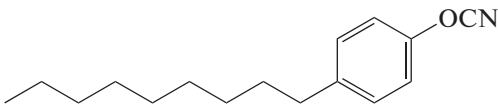
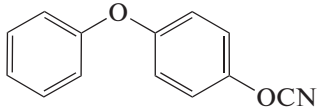
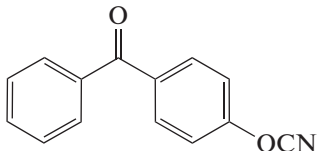
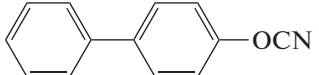
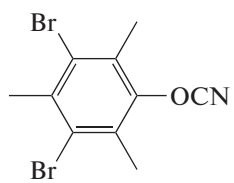
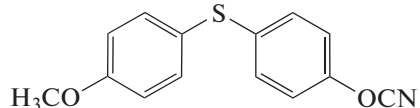
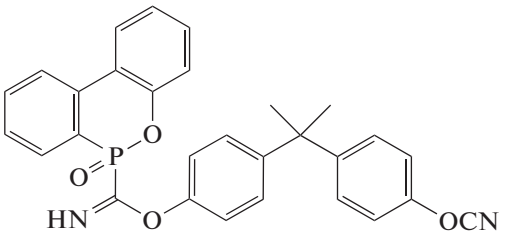
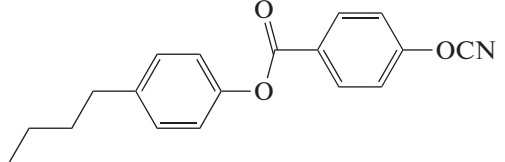
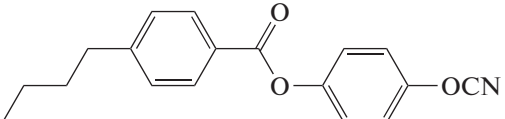
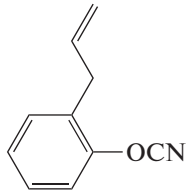
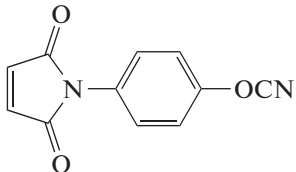
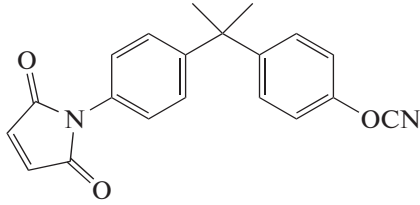
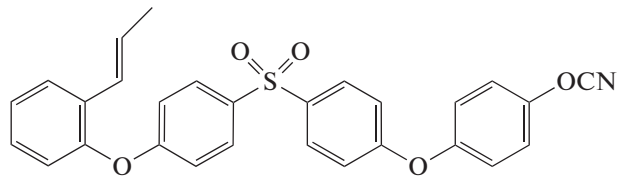
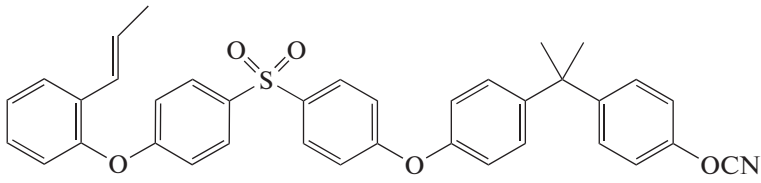
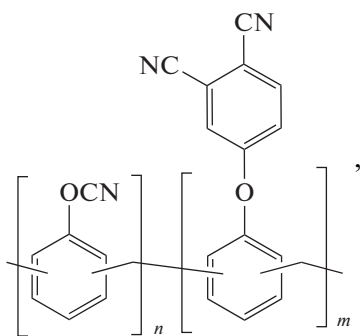
Химическая структура	Литература	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Варианты использования
   	[5], [128] [5] [72] [72]	<20 <20 31 96	Увеличение ударной вязкости
   	[5] [5] [129] [130]	62 127 н.д. н.д.	Уменьшение горючести
 	[69], [70] [69], [70]	72 75	Модификация образования мезофазы

Таблица 1. Окончание

Химическая структура	Литература	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Варианты использования
	[121], [122]	<20	Модификация совместимости с бисмалеимидами
	[118]	132	
	[5]	<20	
	[131]	52	
	[131]	56	



где $n^{OCN} = 0.13$ (155); 0.43 (156); 0.69 (157) (мол. доли).

При отверждении соединений 153 и 154 на термограмме фиксировалось два четких пика, ответственных за реакции сшивки по цианатным и малеимидным группировкам. Полученные полиме-

ры показывали температуру начала разложения 400 и 410 $^\circ\text{C}$ соответственно. При этом полимеры на основе классической новолачной ФТ-смолы соединения 101, также полученные в данной работе, показали термостойкость 440 $^\circ\text{C}$. Были определены коксовые остатки при 700 $^\circ\text{C}$ в азоте, составившие 63 и 66% для соединений 153 и 154 (74% для полимеров на основе мономера 101). Такие результаты пока не дают оснований свидетельствовать о преимуществе полученных смол перед классическими ФТ-смолами и требуют более подробного их изучения.

Были синтезированы [127] олигомеры 155, 156 и 157 содержащие фталонитрильные и цианатэфирные функциональные группы. Среднечисловая молекулярная масса полученных олигомеров составила 2000–2600 г/моль. При отвержде-

нии они демонстрировали прохождение двух независимых реакций, соответствующих двум различным функциональным группам. Температура стеклования полимеров на их основе определена не была. Температура термостабильности полимеров на основе соединений 155, 156 и 157 составила 352, 347 и 343°C соответственно. Коксовый остаток превысил 70% ($T = 900^\circ\text{C}$, азот) для всех полимеров. Было определено влагопоглощение полимеров, которое увеличивалось с 0.65 до 0.90% с увеличением содержания цианатэфирных групп (выдержка 24 ч при 23°C, что явно занижает результаты).

МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ

Помимо мономеров, содержащих несколько функциональных групп, рассматриваемых до сих пор, были получены монофункциональные мономеры [128–131], которые сами по себе не могут давать полимерных продуктов, но могут использоваться для модификации цианатэфирных связующих. Данные по этим соединениям приведены в табл. 1. Важно, что результатом применения подобных соединений является уменьшение плотности сшивки отвержденных полициануратов, в состав которых они входят (кроме мономеров для модификации смеси с бисмалеимидами).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен широкий спектр цианатэфирных соединений, даны свойства исходных цианатов и полицианатов на их основе. По сравнению с уже ставшими классическими обзорами по этой тематике представленная информация по исходным мономерам (олигомерам) более структурирована, приведены ссылки на общедоступные источники. Изложены современные сведения по фосфорсодержащим, азотсодержащим мономерам, перспективным цианатам с фрагментами адамантана, термостойким мономерам с бифенильными фрагментами и другим соединениям. Показаны супрамолекулярные мономеры на основе каликсаренов. Рассмотрены свойства мономеров, получаемых из возобновляемого сырья и полимеров на их основе. Высказаны предложения по синтезу новых мономеров.

В дополнительных материалах к статье представлена сводная информация по свойствам рассмотренных в работе соединений и полимерам на их основе, включая данные работ [132, 133].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. // Труды ВИАМ. 2013. № 9. С. 06.
2. Аристов В.Ф., Халиманович В.И., Миронович В.В., Ислентьева Т.А., Гуров Д.А. // Вестн. Сибирского гос. аэрокосмического ун-та им. академика М.Ф. Решетнева. 2013. № 2. С. 159.
3. Гусева М.А. // Авиац. матер. технол. 2015. № 2. С. 45.
4. Долгова Е.В., Лаврова К.С. // Труды ВИАМ. 2021. № 9. С. 4.
5. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. / Ed. by L. Hamerton. Springer-Science+Business Media, 1994.
6. Kessler M.R. // Wiley Encyclopedia of Composites. Second Edition / Eds. by L. Nicolais, A. Borzacchiello, S.M. Lee. New York: Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons, 2012.
7. Pham H.Q., Marks M.J. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2002.
8. Snow L.J., Buckley A.W. // Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications / Ed. by H.S. Nalwa. New York: Acad. Press, 1999. P. 189. Ch. 4.
9. Goertzen W.K., Kessler M.R. // Composites. A. 2007. V. 38. № 3. P. 779.
10. Zhan X., Wang L., Zhang J., Chen J. // Materials Design. 2015. V. 88. P. 1100.
11. Hamerton I., Howlin B.J., Mooring L., Stone C., Swan M., Thompson S. // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 435.
12. Lyon R.E., Walters R.N., Gandhi S. // Fire Materials. 2006. V. 30. № 2. P. 89.
13. Lin C.H., Hsiao C.N., Li C.H., Wang C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 21. P. 3986.
14. Hwang H.J., Shieh J.Y., Li C.H., Wang C.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. № 3. P. 1942.
15. Ariraman M., Sasikumar R., Alagar M. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 24. P. 41097.
16. Delano C.B., McLeo A.H., Kiskiras C.J. Synthesis of Improved Phenolic and Polyester Resins / NASA Report CR-165180. 1980.
17. Galukhin A., Nosov R., Taimova G., Islamov D., Vyazovkin S. // Macromol. Chem. Phys. 2021. V. 222. № 5. P. 20200410.
18. Handbook of Adhesive / Ed. by I. Skeist. New York: Springer, 1990.
19. Pankratov V.A., Vinogradova S.V., Korshak V.V. // Russ. Chem. Rev. 1977. V. 46. № 3. P. 278.
20. Durairaj R.B. // Resorcinol. Chemistry, Technology and Applications. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
21. Wright M.E. Pat. 9126902 USA. 2015.
22. Grigat E., Puter R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1967. V. 6. № 3. P. 206.
23. Gouthamana S., Venkatesha M., Kanemotoa S.O., Suguna Lakshmia M., Hamerton I. // Polym. Int. 2019. V. 68. № 10. P. 1666.

24. Zhang Z., Yu R., Wang F., Wang J., Jiao Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. № 4. P. 2609.
25. Reams J.T., Boyles D.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P. 756.
26. Koga S., Nakazumi Y., Takano K. Pat. 3611208A1 EP. 2018.
27. Saori H., Yamamoto K., Higashita K., Ueno Y. Pat. 20210214547A1 USA. 2021.
28. Saori H., Yamamoto K., Higashita K., Ueno Y. Pat. 202006039A TW. 2019.
29. Вухров И.А., Аристов В.Ф., Гуров Д.А. // Олигомеры-2015. Сб. тез. докл. V Междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров, 2015. С. 128.
30. Вухров И.А., Аристов В.Ф., Гуров Д.А. // Решетневские чтения. 2015. 2015. Т. 1. С. 91.
31. Galukhin A., Nosov R., Taimova G., Nikolaev I., Islamov D., Vyazovkin S. // React. Funct. Polymers. 2021. V. 165. P. 104956.
32. Changjiang S., Hao Y., Zhonggang W. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 11238.
33. Delano C.B., McLeo A.H. Synthesis of Improved Phenolic Resins / NASA Report CR-159724. 1979.
34. Yan H., Chen S., Qi G. // Polymer. 2003. V. 44. P. 7861.
35. Yan H.Q., Ji L., Qi G.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. № 6. P. 3927.
36. Yan H., Wang H., Cheng J., Fang Z. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 233. P. 1636.
37. Jayakumari L.S., Thulasiraman V., Sarojadevi M. // High Perform. Polym. 2007. V. 19. № 1. P. 33.
38. Lin B.S., Amone M.J. Pat. 20020055648A1 USA. 2002.
39. Zhang B., Wang Z., Zhang X. // Polymer. 2009. V. 50. P. 817.
40. Guenther A.J., Davis M.C., Ford M.D., Reams J.T., Groshens T.J., Baldwin L.C., Lubin L.M., Mabry J.M. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 24. P. 9707.
41. Galukhin A., Nosov R., Nikolaev I., Melnikova E., Islamov D., Vyazovkin S. // Polymers. 2021. V. 13. № 11. P. 1686.
42. Guenther A.J., Davis M.C., Lamison K.R., Yandek G.R., Cambrea L.R., Groshens T.J., Baldwin L.C., Mabry J.M. // Polymer. 2011. V. 52. № 18. P. 3933.
43. Cambrea L.R., Davis M.C., Groshens T.J., Guenther A.J., Lamison K.R., Mabry J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 20. P. 4547.
44. Cash J.J., Davis M.C., Ford M.D., Groshens T.J., Guenther A.J., Harvey B.G., Lamison K.R., Mabry J.M., Meylemans H.A., Reams J.T., Sahagun C.M. // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 13. P. 3859.
45. Chen H., Tuck T., Ji X., Zhou X., Kelly G., Cuerrier A., Zhang J. // J. Agricult. Food Chem. 2013. V. 61. № 26. P. 6383.
46. Davis M.C., Guenther A.J., Groshens T.J., Reams J.T., Mabry J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. I. 19. P. 4127.
47. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994.
48. Harvey B.G., Sahagun C.M., Guenther A.J., Groshens T.J., Cambrea L.R., Reams J.T., Mabry J.M. // Chem. Sus. Chem. 2014. V. 7. № 7. P. 1964.
49. Meylemans H.A., Harvey B.G., Reams J.T., Guenther A.J., Cambrea L.R., Groshens T.J., Baldwin L.C., Garrison M.D., Mabry J.M. // Biomacromolecules. 2013. V. 14. № 3. P. 771.
50. Harvey B.G., Guenther A.J., Lai W.W., Meylemans H.A., Davis M.C., Cambrea L.R., Reams J.T., Lamison K.R. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 10. P. 3173.
51. Lin C.H., Lin H.T., Tian Y.W., Dai S.A., Su W.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 4851.
52. Lin C.H., Yang K.Z., Leu T.S., Lin C.H., Sie J.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 3487.
53. Davis M.C., Garrison M.D., Ghiassi K.B., Groshens T.J., Redeker N.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 10. P. 1100.
54. Lin C.H., Wang M.W., Chou Y.W., Chang H.C., Juang T.Y., Su W.C. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 14. P. 10165.
55. Jensen K.A., Due M., Holm A. // Acta Chem. Scandinavica. 1965. V. 19. № 2. P. 438.
56. Jensen K.A., Due M., Holm A., Wentrup C. // Acta Chem. Scandinavica. 1966. V. 20. № 8. P. 2091.
57. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Pankratov V.A. // Russ. Chem. Bull. 1971. V. 20. № 4. P. 814.
58. Петрова А.П., Исаев А.Ю. // Труды ВИАМ. 2017. Т. 57. № 9. С. 75.
59. Snow A.W., Buckley L.J., Armistead J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 135.
60. Snow A.W., Buckley L.J. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 394.
61. Eaborn C., Lickiss P.D., Marquina-Chidsey G., Thorli E.Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. № 22. P. 1326.
62. Eaborn C., El-Kaddar Y.Y., Lickiss P.D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. № 23. P. 1450.
63. Guenther A.J., Yandek G.R., Wright M.E., Petteys B.J., Quintana R., Connor D., Gilardi R.D., Marchant D. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 18. P. 6046.
64. Guenther A.J., Vij V., Haddad T.S., Reams J.T., Lamison K.R., Sahagun C.M., Ramirez S.M., Yandek G.R., Suri S.C., Mabry J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. № 6. P. 767.
65. Galukhin A., Liavitskaya T., Vyazovkin S. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. № 13. P. 1900141.
66. Fang T., Shimp D.A. // Progr. Polym. Sci. 1995. V. 20. № 1. P. 61.
67. Anuradha G., Sarojadevi M. // J. Polym. Res. 2008. V. 15. № 6. P. 507.
68. Corley C.A., Guenther A.J., Sahagun C.M., Lamison K.R., Reams J.T., Hassan M.K., Morgan S.E., Iacono S.T., Mabry J.M. // ACS Macro Lett. 2014. V. 3. № 1. P. 105.
69. Mormann W., Zimmermann J.G. // Liquid Cryst. 1995. V. 19. № 2. P. 227.
70. Mormann W., Zimmermann J.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 1105.
71. Barclay G.G., Ober C.K., Papathomas K.I., Wang D.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 11. P. 2947.

72. *Marcos-Fernandez A., Posadas P., Rodriguez A., Gonzalez L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 16. P. 3155.
73. *Lin R.H., Su A.C., Hong J.L.* // J. Polym. Res. 1997. V. 4. № 4. P. 191.
74. *Anuradha G., Rakesh S., Sarojadevi M.* // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. № 5. P. 889.
75. *Abed J.C., Mercier R., Mcgrath J.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 977.
76. *Sen F., Senturk I.I., Kahraman M.V.* // Polym. Comp. 2014. V. 37. № 5. P. 1312.
77. *Loudas B.L., Paul St., Vogel H.A.* Pat. 3595900 USA. 1971.
78. *Rakesh S., Thulasiraman V., Sarojadevi M.* // Polym. Eng. Sci. 2015. V. 55. № 1. P. 47.
79. *Sakthidharan C.P., Sundararajan P.R., Sarojadevi M.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 25. P. 19666.
80. *Ryu B.Y., Emrick T.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 14. P. 5693.
81. *Harvey B.G., Chafin A.C., Garrison M.D., Cambrea L.R., Groshens T.J.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 91. P. 74712.
82. *Mathew D., Nair C.P.R., Ninan K.N.* // Polym. Int. 2000. V. 49. № 1. P. 48.
83. *Hamerton I., Glynn S., Hay J.N., Pullinger M.A., Shaw S.J.* // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. № 4. P. 679.
84. *Tada Y., Moriya N., Inoue T., Suzuki A., Koyama S.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2012. V. 187. № 12. P. 1555.
85. *Ning Y., Chen Y., Wang M., Zhou K., Su T., Wang Z.* // High Perform. Polym. 2019. V. 31. № 3. P. 359.
86. *Gutsche C.D., Bauer L.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 21. P. 6052.
87. *Galukhin A., Nikolaev I., Nosov R., Vyazovkin S.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 25. P. 4115.
88. *Nair C.P.R.* // Progr Polym. Sci. 2004. V. 29. № 5. P. 401.
89. Pat. 6607233A NL. 1966.
90. Pat. 6401346A NL. 1964.
91. *Hamerton I., Hay J.N.* // Polym. Int. 1998. V. 47. № 4. P. 465.
92. *Uhlig C., Bauer M., Bauer J., Kahle O., Taylor A.C., Kinloch A.J.* // Reactive Functional Polym. 2011. V. 129. P. 2.
93. *Jankovic B.* // Thermochim. Acta. 2011. V. 519. № 1–2. P. 114.
94. *Tsiamis A., Iredale R., Backhouse R., Hallett S.R., Hamerton I.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. № 6. P. 1458.
95. *Crutchley J.P., Knight G.J., Wright W.W.* // Heat-Resistant Polymers. Technologically Useful Materials Farnborough. Springer-Science+Business Media, 1983.
96. *Grigat E., Schminke H.S., Putter C., Putter R., Stammhein C.* Pat. 3448079 USA. 1969.
97. *Wang F., Wang J., Zhu Y., Zhang Z., Jiao Y.* // Int. J. Polym. Analysis Characteriz. 2010. V. 15. P. 415.
98. *Gardziella A., Pilato L.A., Knop A.* // Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. New York; Berlin: Springer-Verlag, 2000.
99. *Nair C.P.R., Bindu R.I., Joseph V.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 4. P. 621.
100. *Tullo A.H.* // Chem. Eng. News Archive. 2008. V. 86. № 36. P. 26.
101. *Li Z., Guo Y., Wang G., Xu S., Han Y., Liu X., Luo Z., Ye L., Zhou H., Zhao T.* // Polym. Adv. Technol. 2018. V. 29. № 12. P. 2936.
102. *Liao Z.K., Jackson L., Wang C.S.* Pat. 5260398 USA. 1993.
103. *Matthew L., Dominguez D.D., Keller T.M.* // Polymer. 2006. V. 47. № 11. P. 3727.
104. *Matthew L., Dominguez D.D., Keller T.M.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 16. P. 1611.
105. *Matthew L., Dominguez D.D., Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 15. P. 4559.
106. *Yameen B., Duran H., Best A., Jonas U., Steinhart M., Knoll W.* // Macromol. Chem. Phys. 2008. V. 209. № 16. P. 1673.
107. *Пацурия М.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976.
108. *Chang J.-Y., Hong J.-L.* // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 11. P. 3753.
109. *Zhao L., Yuan L., Liang G., Gu A.* // RSC Adv. 2013. V. 5. № 73. P. 58989.
110. *Zheng L., Yuan L., Guan Q., Liang G., Gu A.* // Appl. Surf. Sci. 2018. A. V. 427. P. 1046.
111. *Wang G., Wang R., Fu G., Gao T., Fu C., Kuang H., Yang F., Jiao W., Hao L., Liu W.* // Polym. Eng. Sci. 2015. V. 55. № 11. P. 2591.
112. *Stille J.K., Nelb R.G., Norris S.O.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 516.
113. *Андрианов К.А., Коршак В.В., Виноградова С.В., Макарова Л.И., Панкратов В.А., Гогоуадзе Ц.А., Митина Л.М., Дмитриев В.А., Пацурия М.М.* Пат. 487911 СССР. 1975.
114. *Андрианов К.А., Коршак В.В., Панкратов В.А., Виноградова С.В., Макарова Л.И., Пацурия М.М., Гогоуадзе Ц.А., Митина Л.М.* Пат. 496292 СССР. 1975.
115. *Maya E.M., Snow A.W., Buckley L.J.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 2. P. 460.
116. Pat. 6513026 NL. 1966.
117. *Kern W., Schroder R., Hummel K., Mayer C., Hofstotter M.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 7. P. 987.
118. *Mathew D., Nair C.P.R., Ninan K.N.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 6. P. 1195.
119. *Maul J., Frushour B.G., Kontoff J.R., Eichenauer H., Ott K.H., Schade C.* Polystyrene and Styrene Copolymers in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
120. *Hergenrother P.M.* // Macromolecules 1974. V. 7. № 5. P. 575.
121. *Barton J.M., Hamerton I., Jones J.R.* // Polym. Int. 1992. V. 29. № 2. P. 145.

122. *Barton J.M., Hamerton I., Jones J.R.* // Polym. Int. 1993. V. 31. № 1. P. 95.
123. *Anuradha G., Sarojadevi M., Sundararajan P.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. № 1. P. 517.
124. *Chaplin A., Hamerton I., Howlin B.J., Barton J.M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 4927.
125. *Hamerton I., Barton J.M., Chaplin A., Howlin B.J., Shaw S.J.* // Polymers. 2001. V. 42. № 6. P. 2307.
126. *Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 2. P. 315.
127. *Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 111. P. 91254.
128. *Barton J.M., Greenfield D.C.L., Hamerton I., Jones J.R.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 4. P. 475.
129. *Galukhin A., Nosov R.* // Molecules. 2019. V. 24. № 1. P. 177.
130. *Lin C.H.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 7911.
131. *Barton J., Chaplin A., Hamerton I., Howlin B.* // Polymer. 1999. V. 40. № 19. P. 5421.
132. *Reams J.T., Guenthner A.J., Lamison K.R., Vij V., Lubin L.M., Mabry J.M.* // ACS Appl. Mater. Int. 2012. V. 4. № 2. P. 527.
133. *Ramirez M.L., Walters R., Lyon R.E., Savitski E.P.* // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 78. № 1. P. 73.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+27):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ© 2022 г. А. И. Нечаев^{а,*}, Н. С. Воронина^а, В. Н. Стрельников^а, В. А. Вальцифер^а

^а Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук 614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3, Россия

*e-mail: nechaev.a@itcras.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 22.03.2022 г.

Изучено влияние условий реакции на кинетику радикальной обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты. Сополимеризацию проводили в изооктане, растворяя мономеры в воде, используя в качестве ПАВ сорбитан моноолеат и полиоксиэтилен сорбитан моноолеат и инициатор – ДАК. Установлено, что закономерности обратной эмульсионной сополимеризации близки к растворной сополимеризации. Исследовано влияние гидротермального воздействия до 180°C на устойчивость синтезированных сополимеров. Степень гидролиза сополимера уменьшается с ростом содержания в сополимере натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты.

DOI: 10.31857/S2308113922200037

ВВЕДЕНИЕ

Полиакриламид и его производные, будучи водорастворимыми полимерами, находят широкое применение, например, в качестве коагулянтов и флокулянтов при очистке сточных вод [1], агентов для снижения гидравлического сопротивления [2], полимерных добавок в буровых растворах [3], вытесняющих жидкостях при увеличении нефтеотдачи [4], добавок в производстве бумаги [5] и средств доставки лекарств [6–9].

Один из перспективных методов синтеза водорастворимых полимеров на основе акриламида – обратная эмульсионная полимеризация. Данный метод является наиболее изученным способом получения водорастворимых полимеров с высокой молекулярной массой и низкой вязкостью [10–22]. Дисперсионной средой в обратной эмульсионной полимеризации акриламида служит широкий спектр различных малополярных растворителей, таких как толуол [15–18], гептан [17], изооктан [13], или ксилол [19]. В литературе описано влияние гидрофильно-липофильного баланса используемых поверхностно-активных веществ [19, 20], их типа и концентрации [19, 21], концентрации инициатора [19, 21, 22], температуры [19] и скорости перемешивания [19] на кинетику полимеризации и характеристики образу-

ющихся полимеров. Было показано, что наиболее стабильные обратные эмульсии были получены в присутствии ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом порядка 5.6 единицы, при этом конверсия, молекулярная масса и размер частиц не зависят от гидрофильно-липофильного баланса [19, 22]. Однако отмечено, что при постоянном значении гидрофильно-липофильного баланса размер частиц и скорость полимеризации понижаются по мере повышения концентрации ПАВ [21, 22], в то время как молекулярная масса полимера увеличивается до определенной концентрации ПАВ, а степень конверсии остается одинаковой. Повышение скорости перемешивания в процессе полимеризации вызывает уменьшение среднего размера полимерных частиц, что, по мнению авторов исследований, является результатом баланса между коалесценцией и диспергированием капель эмульсии [19, 21, 22]. Также было исследовано влияние маслорастворимого инициатора ДАК и водорастворимого персульфата калия на закономерности обратной эмульсионной полимеризации акриламида. Было отмечено одинаковое кинетическое поведение обоих инициаторов даже с учетом диффузии образующихся радикалов через межфазную границу [21]. Увеличение концентрации персульфата калия приводило к уменьшению размера частиц и конверсии моно-

мера и, наоборот, к повышению начальной скорости полимеризации [19, 21].

Указанные исследования, а также работы [11, 23–25] посвящены исключительно гомополимеризации акриламида в обратных эмульсиях. Включение же звеньев натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС- Na) в цепь полиакриламида может дополнительно улучшить характеристики сополимеров за счет повышения температурной стабильности, устойчивости к кислотам и солям двухвалентных металлов [26–28]. Это позволяет применять такие сополимеры в условиях полиминеральной и сероводородной агрессии, а также при высоких температурах (более 100°C).

Ранее авторами была изучена радикальная сополимеризация акриламида, акрилонитрила и АМПС- Na в водных растворах для разработки противотурбулентных добавок [29], однако бинарная сополимеризация акриламида и АМПС- Na в обратных эмульсиях ранее не описана. Данное исследование направлено на изучение кинетических параметров обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров использовали акриламид (98%, “Alfa Aesar”) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновою кислоту (АМПСК) (98%, “Alfa Aesar”). Натрия гидроксид (ч.д.а., Акционерное общество “ЭККОС-1”), изооктан (эталонный, Акционерное общество “ВЕКТОН”); поверхностно-активные вещества – сорбитан моноолеат (Span 80, “Alfa Aesar”), полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат (Tween 80, “Alfa Aesar”), ДАК (98.5%, “Mody Chemi”) применяли без дополнительной очистки. Для получения обратных эмульсий во всех экспериментах брали бидистиллированную воду с удельной проводимостью 1.6 мкСм/см .

Чтобы получить дисперсную фазу, акриламид и АМПСК растворяли в воде, затем АМПСК нейтрализовали 4 М раствором NaOH и получали АМПС- Na . Массовое соотношение мономеров акриламид : АМПС- Na , равное 70 : 30, выбирали с учетом ранее проведенных исследований в водной среде [29]. Суммарную мольную концентрацию мономеров варьировали от 1 до 3.5 моль/л. Для эмульгирования использовали смесь неионогенных ПАВ – Span 80 со значением гидрофильно-липофильного баланса 4.3 и Tween 80 со значением гидрофильно-липофильного баланса 15 в массовом соотношении Tween 80 : Span 80 = 10 : 90, обеспечивающим гидрофильно-липофильный баланс смеси ~ 6 . Содержание ПАВ изменяли в диапазоне от 1 до 5 мас. %.

Эмульгирование осуществляли с помощью высокоскоростного гомогенизатора WiseTis HG-15A-Set-A (DAIHAN Scientific) при добавлении водно-мономерной фазы в неполярную среду (изооктан) при скорости 15–20 тыс. об/мин в течение 5 мин. Объемное соотношение фаз вода : изооктан составляло 55 : 45. Tween 80 вводили в водную фазу, Span 80 – в масляную. Выбранные условия обеспечили стабильность полученных обратных эмульсий [16, 30].

Обратную эмульсию помещали в реактор высокого давления с перемешиванием “Parr 4560”, продували азотом в течение 30 мин, после чего добавляли инициатор ДАК в виде его раствора в изооктане в количестве от 0.01 до 0.5 мас. % от массы мономеров. Температуру сополимеризации варьировали в диапазоне $50\text{--}65^\circ\text{C}$; скорость перемешивания изменяли от 50 до 500 об/мин. Соплимер осаждали из обратной эмульсии в десятикратный избыток ацетона. Для удаления воды, ПАВ, остаточных мономеров и инициатора промывку осуществляли 4 раза, чередуя ацетон с этанолом. Осажденный и промытый полимер сушили под вакуумом при 60°C до постоянной массы.

Кинетические закономерности обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и АМПС- Na изучали гравиметрически при отборе образцов из реактора через заданные промежутки времени. Скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых.

Методом динамического светорассеяния на приборе “ZetaPALS” (“Brookhaven Inst.”) определяли средний диаметр частиц дисперсной фазы до и после процесса полимеризации. Элементарный анализ проводили на элементном анализаторе “Vario EL cube” (“Elementar”). Навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находился в диапазоне 0.05–0.29%. ИК-спектры получали на спектрометре “IFS 66/S” (“Bruker”). Образцы для анализа готовили прессованием таблеток с KBr (1 мг образца к 299 мг KBr). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker Avance IIIHD 400” (рабочая частота 300 и 75.5 МГц соответственно). В качестве растворителя использовали $\text{DMSO-}d_6$.

Характеристическую вязкость полимера $[\eta]$ определяли капиллярной вискозиметрией в 0.5 М растворе NaCl при $T = 30^\circ\text{C}$, используя стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра $d_k = 0.54 \text{ мм}$. На основании измерений строили линейные концентрационные зависимости $\eta_{\text{уд}}/c_p = f(c_p)$, где c_p – концентрация сополимера. При экстраполяции полученных прямых к нулевой концентрации находили характеристическую вязкость полимера: $[\eta] = \lim (\eta_{\text{уд}}/c_p)$, при $c_p \rightarrow 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конечная эмульсия после полимеризации представляет собой низковязкую коллоидную систему молочно-белого цвета, стабильную в течение нескольких дней при комнатной температуре. В качестве примера влияния процесса полимеризации на размер и ширину распределения по размеру дисперсионной фазы представлены данные образца, полученного в ходе полимеризации в следующих условиях: суммарная концентрация мономеров 3 моль/л, $[\text{акриламид}]_0 : [\text{АМПС-Na}]_0 = 70 : 30$ мас. %, $\omega_{\text{ПАВ}} = 5$ мас. %, ГЛБ = 5.35, отношение вода : изооктан = 55 : 45 об. %, $T = 60^\circ\text{C}$; $C_{\text{ДАК}} = 0.01$ мас. % от суммы мономеров, скорость перемешивания 300 об/мин. До полимеризации эффективный диаметр частиц исходной обратной эмульсии составил 115 нм, а после полимеризации – 50 нм (рис. 1). Быстрое зарождение и рост частиц приводит к узкому распределению частиц по размерам. Уменьшение размеров частиц, вероятно, обусловлено усадкой полимеризующейся системы в ходе реакции. Протеканием сополимеризации в неполярной фазе можно пренебречь ввиду очень низкой растворимости используемых мономеров в изооктане.

Первоначально была исследована зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси акриламид и АМПС-Na. Во всем диапазоне соотношений исходной мономерной смеси сополимеры незначительно обогащены звеньями акриламида, что связано с его большей активностью по сравнению с АМПС-Na. Значения эффективных констант сополимеризации r акриламида с АМПС-Na составляют 1.03 ± 0.09 и 0.51 ± 0.06 соответственно. Данные значения констант сополимеризации соизмеримы с полученными при сополимеризации акриламида с АМПС-Na в водной среде.

Влияние концентрации ДАК на конверсию мономеров и общую скорость сополимеризации в условиях, аналогичных описанным выше, иллюстрирует рис. 2. По начальным линейным участкам кривых определена начальная скорость сополимеризации при малых конверсиях (менее 10%). Рассчитанные кинетические параметры сополимеризации и характеристическая вязкость сополимеров представлены в табл. 1. Повышение концентрации инициатора от 0.01 до 0.5 мас. % от массы мономеров приводит к увеличению начальной и максимальной скорости процесса. Медленное иницирование обусловлено тем, что ДАК находится изначально в неполярной фазе, и образующимся при его распаде радикалам необходимо сначала преодолеть границу раздела фаз, и только при контакте с молекулами мономеров, находящимся в водной фазе, начинается рост полимерной цепи. Одновременно с этим уменьша-

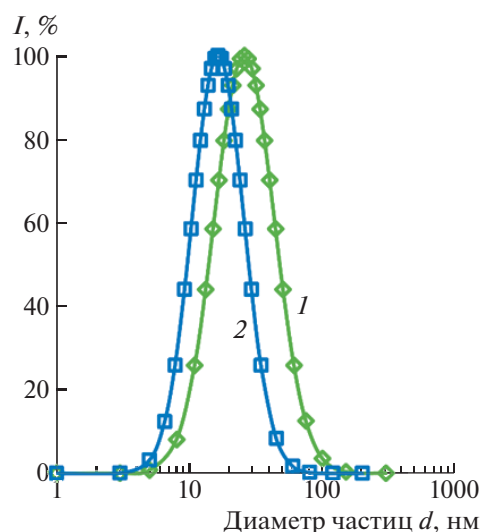


Рис. 1. Распределение частиц дисперсионной фазы по размерам (в единицах интенсивности) до (1) и после (2) радикальной сополимеризации акриламида и АМПС-Na. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ется значение характеристической вязкости сополимера.

Влияние суммарной концентрации мономеров при их постоянном массовом соотношении 70 : 30 и фиксированной концентрации ДАК (0.1 мас. %) на кинетику сополимеризации, характеристики дисперсии и сополимеров продемонстрировано в табл. 2. Видно, что скорость сополимеризации, диаметр частиц и характеристическая вязкость увеличиваются с ростом концентрации мономера.

На основании данных табл. 1 и 2 были рассчитаны значения порядка скорости сополимеризации по концентрации инициатора и мономера, которые составили 0.3 и 1.5 соответственно. Приведенные величины типичны для радикальной полимеризации ионогенных мономеров.

Данные по влиянию температуры на кинетику сополимеризации при постоянных концентрациях компонентов представлены в табл. 3. Видно, что скорость реакции увеличивается с повыше-

Таблица 1. Влияние концентрации ДАК на кинетические параметры сополимеризации акриламида и АМПС-Na и характеристическую вязкость сополимеров

$C_{\text{ДАК}}$, мас. %	Конверсия, %	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$R_{\text{max}} \times 10^4$, моль/л с	$[\eta]$, дл/г
0.01	77.7	1.6	4.7	8.5
0.05	88.3	2.5	7.2	4.8
0.10	92.4	3.3	9.4	4.4
0.50	96.9	6.3	18.2	4.1

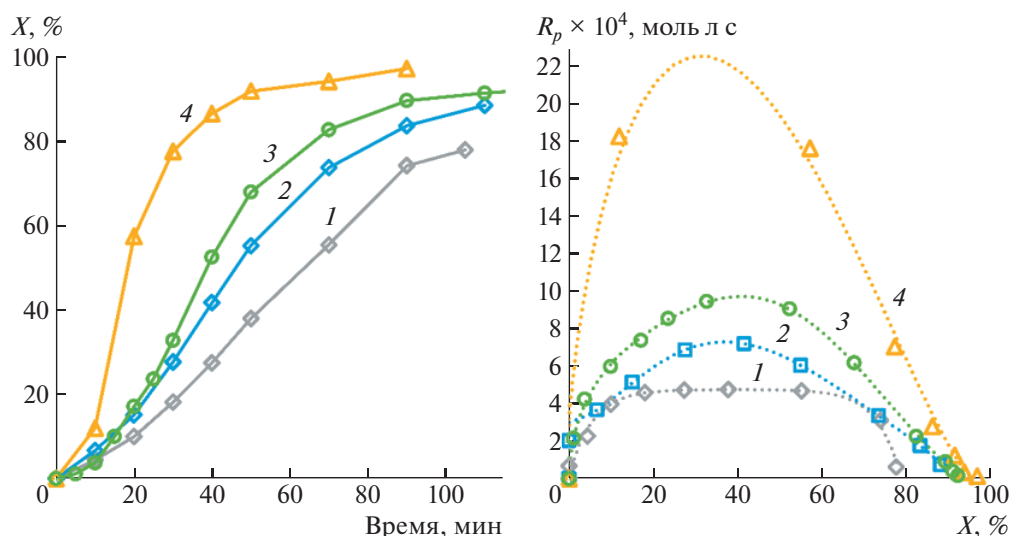


Рис. 2. Зависимость конверсии X от времени сополимеризации акриламида и АМПС-На (а) и скорости сополимеризации R_p от конверсии (б) при концентрации ДАК, равной 0.01 (1), 0.05 (2), 0.1 (3) и 0.5 мас. % (4).

нием температуры, а характеристическая вязкость понижается, что типично для радикальной полимеризации. При этом размер частиц готовой дисперсии практически не изменяется. Суммарная энергия активации полимеризации, определенная из зависимости логарифма начальной скорости полимеризации от обратной температуры, составляет 67 кДж/моль.

Данные по влиянию общего содержания ПАВ (Span 80 и Tween 80) и скорости перемешивания в реакторе на кинетику полимеризации представлены в табл. 4 и 5.

Видно, что ПАВ не оказывает какого-либо влияния на скорость реакции, но увеличение его содержания приводит к уменьшению размера частиц дисперсии и некоторому снижению характеристической вязкости сополимеров. С повыше-

Таблица 2. Влияние суммарной концентрации мономеров на кинетику сополимеризации, характеристики дисперсии и сополимера

[M], моль/л	Конверсия, %	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$R_{\max} \times 10^4$, моль/л с	Средний диаметр частиц d , нм	$[\eta]$, дл/г
1.0	87.0	0.4	1.7	7	3.5
1.6	89.8	1.0	3.3	12	4.0
3.0	92.4	2.3	9.4	160	4.4
3.5	96.3	2.6	9.3	622	4.7

Таблица 3. Влияние температуры реакции на параметры полимеризации акриламида и АМПС-На

T , °C	Конверсия, %	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$R_{\max} \times 10^4$, моль/л с	Средний диаметр частиц d , нм	$[\eta]$, дл/г
50	92.7	1.2	4.2	23	5.5
55	86.3	2.4	6.1	24	5.0
60	92.4	3.2	9.4	25	4.4
65	96.8	9.2	19.3	26	4.5

Таблица 4. Влияние количества ПАВ на параметры полимеризации акриламида и АМПС-На

$c_{\text{ПАВ}}$, мас. %	Конверсия, %	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$R_{\text{max}} \times 10^4$, моль/л с	Средний диаметр частиц d , нм	$[\eta]$, дл/г
1	98.6	2.9	9.3	270	5.3
2	96.8	3.8	10.0	60	4.7
3	82.2	3.9	8.6	30	4.7
5	98.4	3.2	9.4	20	4.4

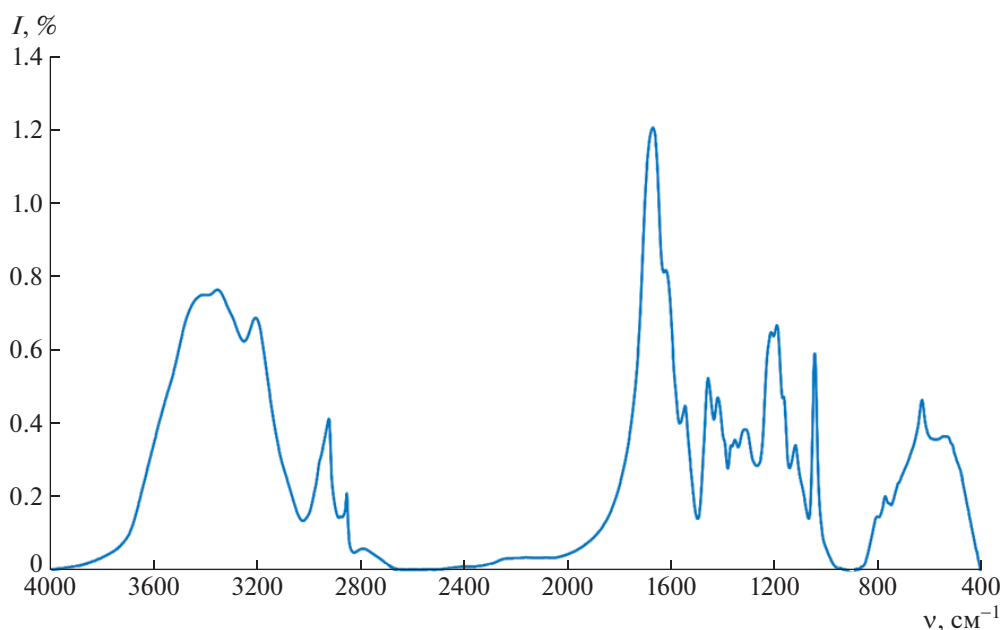
нием скорости перемешивания незначительно понижается как начальная, так и максимальная скорость полимеризации. При этом происходит увеличение характеристической вязкости сополимеров.

На основании проведенных исследований и полученных данных видно, что процесс обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и АМПС-На в присутствии инициатора ДАК имеет черты близкие с растворной сополимеризацией, но осложняется влиянием на процесс поверхностно-активных веществ, вводимых для создания устойчивой обратной эмульсии и, соответственно, наличием межфазной поверхности. Можно предположить, что процесс протекает в микрореакторах в водной фазе, диспергированной в неполярной фазе, из которой через межфазную границу диффундируют радикалы инициатора ДАК.

Таблица 5. Влияние скорости перемешивания v на параметры полимеризации акриламида и АМПС-На

v , об/мин	Конверсия, %	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$R_0 \times 10^4$, моль/л с	$[\eta]$, дл/г
50	91.0	3.4	16.4	4.2
100	99.0	3.0	10.8	4.4
300	92.4	3.2	9.4	4.4
500	83.8	2.8	9.7	5.0

Состав синтезированных сополимеров исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре сополимера можно выделить полосы поглощения, характерные для акриламида и АМПС-На (рис. 3). Полоса

**Рис. 3.** ИК-спектр сополимера акриламид–АМПС-На.

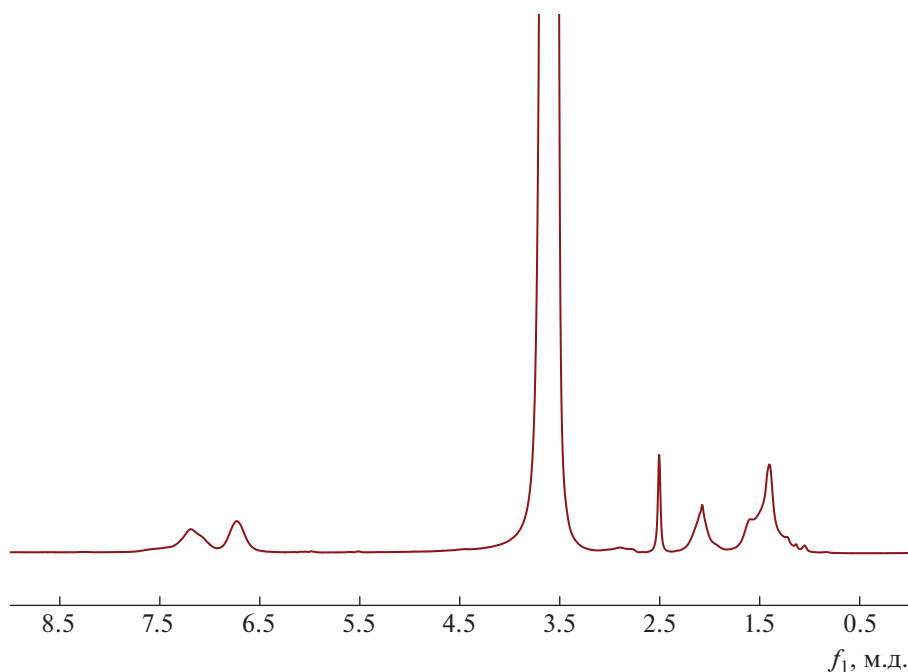


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H сополимера акриламид–АМПС-На.

поглощения при 1667 см^{-1} отвечает валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (полоса Амид I), при 3351 и 3204 см^{-1} – валентным асимметричным и симметричным колебаниям группы $\text{N}-\text{H}$, при 1615 см^{-1} – деформационным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ (полоса Амид II), при 1542 см^{-1} – деформационным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ (полоса Амид II), при 1412 см^{-1} – колебаниям группы $\text{C}-\text{N}$, при 771 см^{-1} – деформационным внеплоскостным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ (Амид V), при 1185 и 1041 см^{-1} – валентным симметричным и асимметричным колебаниям $\text{S}=\text{O}$, при 626 см^{-1} – валентным колебаниям $\text{S}-\text{O}$, при 1212 см^{-1} – валентным колебаниям SO_2 , при $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям групп OH и при 2918 см^{-1} – валентным колебаниям CH_3 .

Состав сополимера был рассчитан из данных элементного анализа: содержание звеньев акриламида и АМПС-На составило 74 и 26 мас. %.

Структуру сополимера дополнительно подтверждали методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H за вычетом спектра растворителя ДМСО- d_6 представлен на рис. 4. В спектре сополимера химические сдвиги δ сигналов метиленовых протонов в основной цепи наблюдаются в области 1.40–1.60 м.д. Пики в области 1.05–1.22 м.д., соответствуют протонам CH_3 -группы АМПС-На. В спектре также содержатся сигналы при 2.08 м.д.,

относящиеся к протонам группы $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ в полимерной цепи акриламида и АМПС-На. Пик при 3.34 м.д. соответствует метиленовым протонам звена $\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}$. Широкий пик при 3.60 м.д. относится к сигналам протонов воды. Химические сдвиги сигналов протонов NH_2 группы акриламида и NH - группы АМПС-На наблюдаются в области 6.73–7.20 м.д.

Исследование влияния количества АМПС-На в сополимере на степень гидролиза сополимера после гидротермальной обработки при 180°C в течение 5 ч было осуществлено методом элементного анализа. Обработке подвергались 1%-ные водные растворы сополимеров. Полученная зависимость степени гидролиза сополимера от содержания в нем мономера АМПС-На представлена на рис. 5. Видно, что при увеличении доли АМПС-На в сополимере снижается степень гидролиза. Так, повышение АМПС-На в составе сополимера от 5 до 20 мол. % приводит к уменьшению степени гидролиза от 71 до 36%. Это может быть вызвано электростатическим эффектом, обусловленным наличием заряженных сульфогрупп в звеньях АМПС.

При этом происходит не только изменение состава сополимера за счет гидролиза звеньев акриламида, но и его частичная деструкция, что подтверждается резким падением характеристической вязкости выше 160°C (рис. 6).

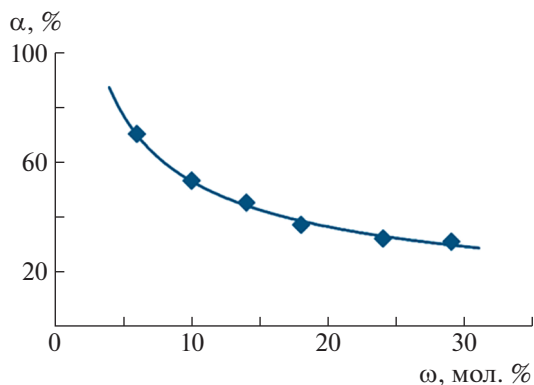


Рис. 5. Зависимость степени гидролиза α после гидротермальной обработки сополимера от содержания АМПС-На при 180°C в течение 5 ч.

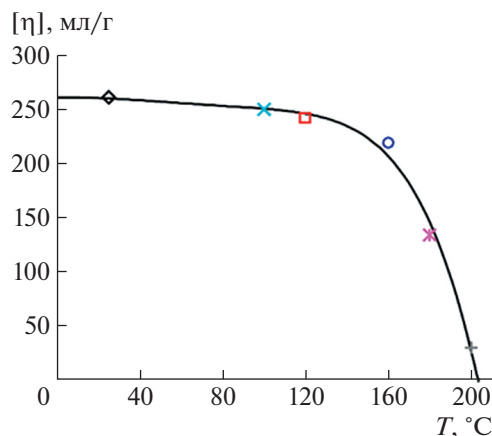


Рис. 6. Изменение характеристической вязкости сополимера акриламид-АМПС-На от температуры гидролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные кинетические закономерности процесса радикальной сополимеризации акриламида и АМПС-На в обратных эмульсиях. Показано, что закономерности обратной эмульсионной сополимеризации АА и АМПС-На в присутствии инициатора ДАК имеет черты, близкие к растворной сополимеризации. Можно предположить, что процесс протекает в микрореакторах в водной фазе, диспергированной в неполярной фазе, из которой через межфазную границу диффундируют радикалы инициатора ДАК.

Установлено, что при нагревании водных растворов сополимеров происходит их частичный гидролиз, который сопровождается падением характеристической вязкости при температуре выше 160°C.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Исследования материалов и вещества" Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края в рамках научного проекта 19-43-590013 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wada T., Sekiya H., Machi S. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 12. P. 3233.
2. Virk P.S. // J. Fluid Mech. 1971. V. 45. № 2. P. 225.
3. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. // Powder Technol. 2015. V. 272. P. 113.
4. Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 11. P. 1558.
5. Dence Reeve, Douglas W. Pulp Bleaching: Principles and Practice. Atlanta: TAPPI, 1996.
6. Al-Karawi A.J.M., Al-Daraji A.H.R. // Carbohydr. Polym. 2010. V. 79. № 3. P. 769.
7. Salehi R., Davaran S., Rashidi M.R., Entezami A.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 111. № 4. P. 1905.
8. Buck S., Pennefather P.S., Xue H.Y., Grant J., Cheng Y.-L., Allen C.J. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 6. P. 2230.
9. Chaw C.-S., Chooi K.-W., Liu X.-M., Tan C., Wang L., Yang Y.-Y. // Biomaterials. 2004. V. 25. № 18. P. 4297.
10. Lovell Peter A., El-Aasser Mohamed S. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: Wiley, 1997.
11. Ouyang L., Wang L., Schork F.J. // Polymer (Guildf). 2011. V. 52. № 1. P. 63.
12. Hunkeler D. // Polym. Int. 1992. V. 27. № 1. P. 23.
13. Pross A., Platkowski K., Reichert K.-H. // Polym. Int. 1998. V. 45. № 1. P. 22.
14. Platkowski K., Pross A., Reichert K.-H. // Polym. Int. 1998. V. 45. № 2. P. 229.
15. Куренков В.Ф., Верижникова А.М., Мягченков В.А. // Высокомолек. соед. А 1986. Т. 28. № 3. С. 488.
16. Zhang D., Song X., Liang F., Li Z., Liu F. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 9079.
17. Liu L., Yang W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 4. P. 846.
18. Baade W., Reichert K.-H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 5. P. 235.
19. Barari M., Abdollahi M., Hemmati M. // Iran. Polym. J. 2011. V. 20. № 1. P. 65.
20. Graillat C., Pichot C., Guyot A., El Aasser M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 3. P. 427.
21. Capek I. // Polym. J. 2004. V. 36. № 10. P. 793.

22. *Blagodatskikh I., Tikhonov V., Ivanova E., Landfester K., Khokhlov A.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. № 22. P. 1900.
23. *Čapek I., Fialová L., Berek D.* // *Des. Monomers Polym.* 2008. V. 11. № 2. P. 123.
24. *Čapek I.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 156. № 1–2. P. 35.
25. *Hunkeler D., Hamielec A.E., Baade W.* // *Polymer (Guildf).* 1989. V. 30. № 1. P. 127.
26. *Jouenne S.* // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 195. P. 107545.
27. *Pei Y., Zhao L., Du G., Li N., Xu K., Yang H.* // *Petroleum.* 2016. V. 2. № 4. P. 399.
28. *Le Brun N., Zadrazil I., Norman L., Bismarck A., Markides C.N.* // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 146. P. 135.
29. *Nechaev A.I., Gorbunova M.N., Lebedeva I.I., Val'sifer V.A., Strel'nikov V.N.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 9. P. 1524.
30. *Nechaev A.I., Voronina N.S., Valtsifer V.A., Strel'nikov V.N.* // *Colloid Polym. Sci.* 2021. V. 299. № 7. P. 1127.

УДК 541.64:539.199

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИ(АКРИЛОНИТРИЛ-СО-1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА) В ПРОЦЕССЕ СТАБИЛИЗАЦИИ© 2022 г. Р. В. Томс^{a,b}, А. Ю. Гервальд^a, Н. И. Прокопов^a,
Н. И. Осипова^{b,c}, А. В. Плуталова^c, Е. В. Черникова^{b,c,*}^a МИРЭА–Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия^b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия^c Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Россия

*e-mail: chernikova_elen@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 11.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Классической радикальной полимеризацией и полимеризацией с обратимой передачей цепи в ДМСО синтезированы сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола. Показано, что реакционная способность 1-винилимидазола в сополимеризации ниже, чем у акрилонитрила (0.22 ± 0.02 и 0.88 ± 0.02 соответственно). Состав сополимера практически не изменяется на протяжении сополимеризации при мольном содержании 1-винилимидазола в мономерной смеси до 30%, что обеспечивает образование сополимеров с высокой композиционной однородностью. Механизм обратимой передачи цепи способствует низкой дисперсности сополимеров. Изучение процессов термостабилизации синтезированных сополимеров показывает, что молекулярно-массовое распределение играет незначительную роль в термическом поведении сополимеров акрилонитрила с 1-винилимидазолом в отличие от состава сополимера. Энергия активации реакции циклизации линейно возрастает с повышением содержания 1-винилимидазола в сополимере. Увеличение мольной доли 1-винилимидазола в сополимере приводит к более медленному развитию лестничной структуры. В целом 1-винилимидазол можно рассматривать как инертный в циклизации мономер. При постоянной температуре скорость образования лестничной структуры в атмосфере аргона и на воздухе резко различается. Конверсия нитрильных групп в группы $-C=N-$, равная 10%, достигается через 2.5 ч термообработки в аргоне или через 15 мин на воздухе. Существенная разница в скорости реакций циклизации в аргоне и на воздухе позволяет разработать новую стратегию получения формуемых из расплава прекурсоров углеродного волокна.

DOI: 10.31857/S230811392270005X

ВВЕДЕНИЕ

Области применения углеродного волокна интенсивно расширяются и в настоящее время не ограничиваются рынком аэрокосмической и оборонной промышленности, но включают в себя автомобилестроение, спортивные товары, ветроэнергетику, хранение сжатого газа и т.д. [1–6]. Следовательно, растет интерес к технологиям, позволяющим снизить затраты на производство углеродного волокна. Производство углеродного волокна представляет собой сложный процесс: синтез полимера, формование волокна, термоокислительную стабилизацию и карбонизацию [7]. В этой технологической цепочке получение пре-

курсора углеродных волокон на основе полиакрилонитрила методом формования из расплава вместо традиционного формования из раствора представляет заметный интерес [8]. Действительно, формование из расплава решает проблему утилизации органического растворителя, его регенерации и очистки [9]. Однако для сополимеров акрилонитрила (АН) оно ограничено способностью ПАН вступать в реакцию циклизации при нагревании [10]. Таким образом, сополимеры АН, перерабатываемые из расплава, должны иметь температуру течения ниже температуры начала циклизации. Это условие может быть достигнуто выбором соответствующего состава сополимера,

его молекулярной массы и молекулярно-массового распределения и/или применением пластификатора.

Растущий интерес к сополимерам ПАН, перерабатываемым из расплава, стал заметным, начиная с 2000-х годов [11–16]. Первые попытки исследователей были направлены на использование уже известных сополимеров АН. С этой целью были изучены бинарные сополимеры акрилонитрила и метилакрилата (МА) и их тройные сополимеры с сомономером, содержащим кислотную группу [12, 17–26]. Закономерности их термостабилизации подробно описаны в работах [26–31]. Основная задача состоит в поиске способов увеличения времени “жизни” расплава сополимеров. Основные подходы к ее решению включают увеличение содержания МА в сополимере, снижение ММ сополимера и применение различных пластификаторов [21, 25, 26]. Однако типичное время “жизни” расплава для этого типа сополимеров при 200–225°C составляет около 30 мин, после чего вязкость быстро растет за счет образования лестничной структуры [23].

Получаемые волокна затем подвергаются термоокислительной стабилизации, однако она обычно протекает выше температуры течения полимера. Следовательно, перед проведением термоокислительной стабилизации необходима химическая модификация (сшивка) полученных волокон для предотвращения их плавления. Различные способы облучения сформованных волокон (электронно-лучевое, УФ, плазменное) приводят к образованию сшитого полимера, что предотвращает его течение в процессе термоокислительной стабилизации [32–35]. Однако использование облучения требует применения дополнительного оборудования. Другой подход основан на сополимеризации с фоточувствительным мономером, способным генерировать радикалы при УФ-облучении [36]. Такие мономеры обычно включают термостабильную бензофеноновую группу, которая запускает реакции сшивания под действием УФ-облучения [37]. В этом случае после формования волокон из расплава их облучают УФ-светом, а уже сшитый полимер подвергают термоокислительной стабилизации. В обоих случаях прочностные характеристики полученных волокон на основе ПАН и углеродных волокон были относительно невысокими [36].

Недавно было показано, что 1-винилимидазол (ВИМ) является перспективным мономером для получения расплавленного ПАН. Сополимеры АН и ВИМ синтезировали радикальной сополимеризацией из смеси мономеров с мольной долей ВИМ $f_{\text{ВИМ}}$ в диапазоне 10–25% в ДМФА в присутствии 1-додекантиола в качестве агента передачи цепи [38]. Сополимеры характеризуются

широким ММР; их температура стеклования T_g уменьшается от 117 до 93°C с увеличением $f_{\text{ВИМ}}$ от 13 до 19 мол. %. Однако при $f_{\text{ВИМ}} = 19$ мол. % авторы наблюдали вторую температуру стеклования при 160°C, обусловленную взаимодействиями полярных нитрильных групп [39]. При нагревании все сополимеры теряют массу при температуре выше ~310°C и характеризуются выходом коксового остатка, сравнимым с показателем для коммерческих волокон ПАН [40]. После нагревания на воздухе выше 210°C сополимеры теряют способность растворяться и меняют цвет на темно-коричневый за счет образования лестничной структуры. Однако сополимер, полученный из смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 18$ мол. %, способен течь в атмосфере азота и при этом не подвергаться циклизации. Его степень кристалличности составляет ~35%, прочность на разрыв равна 1.4–1.6 сН/дтекс, удлинение при разрыве 7.1–11.2 [41]. Недавно были получены более подробные механические характеристики волокна на основе сополимера АН и ВИМ, синтезированного из $f_{\text{ВИМ}} = 18$ мол. % в ДМФА и сформованного из расплава, стабилизированного волокна и карбонизированного волокна [42]. Предел прочности при растяжении для исходного волокна из сополимера с $M = (36–47) \times 10^3$ составляет от 300 до 491 МПа, а для стабилизированного волокна – от 750 до 975 МПа. Модуль упругости исходного волокна находится в пределах 90–110 ГПа, а для стабилизированного волокна варьируется от 128 до 158 в зависимости от ММ сополимера. Карбонизированное волокно имеет предел прочности при растяжении 1.43 ГПа и модуль упругости 156 ГПа. Эти характеристики относительно невысокие, однако углеродные волокна с такими характеристиками могут найти широкое применение в областях, не требующих высокой прочности или модуля упругости.

Дальнейшее увеличение долговечности расплава сополимеров АН и ВИМ может быть достигнуто добавлением пластификаторов [7, 43, 44]. В.Л. Batchelor с сотрудниками [45] разработал новый пластификатор на основе олигомера АН и метил-2-(1Н-имидазол-1-ил)акрилата (20 мол. %) с $M_n = (2–5) \times 10^3$, который оказал наиболее существенное влияние на свойства расплава. Например, температура стеклования сополимера АН и ВИМ снизилась на 40°C, а напряжение сдвига уменьшилось вдвое после добавления 8 мас. % олигомера. При этом температура начала циклизации изменилась всего на 5–10°C по сравнению с исходными значениями. Полный цикл от формования расплава пластифицированного сополимера АН и ВИМ в волокно до его последующих термоокислительной стабилизации и карбонизации привели к получению углеродного волокна с

пределом прочности при растяжении 1.9 ГПа и модулем упругости 190 ГПа.

Приведенные результаты позволяют считать, что сополимеры АН и ВИМ действительно являются потенциальными кандидатами для создания расплавленного ПАН. В упомянутых выше работах условия формования сополимеров выбирали, исходя из экспериментально установленных значительных времени “жизни” расплава при разной температуре. Однако температурные режимы протекания циклизации при нагревании этих сополимеров в инертной атмосфере и на воздухе в литературе не описаны. Очевидно, что данная информация необходима для оптимизации условий формования волокна и его термостабилизации.

Сомономеры в макромолекуле ПАН не только нарушают последовательность звеньев АН, но и могут ускорять реакцию циклизации (виниловые кислоты или амиды), ингибировать ее (стирол) или играть роль инертного мономера (алкилакрилаты) [46]. Химическая структура ВИМ позволяет предположить, что ВИМ не способен ускорять циклизацию, однако его роль в процессах термоокислительной стабилизации остается неизвестной.

В настоящей работе для синтеза сополимеров акрилонитрила с 1-винилимидазолом различного состава в растворе ДМСО использовали классическую радикальную и ОПЦ-сополимеризацию. Применяя методы ДСК, ТГА и ИК-Фурье-спектроскопии, впервые было проведено сравнительное исследование термического поведения полученных сополимеров в инертной атмосфере и на воздухе в зависимости от состава сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%, “Aldrich”) и 1-винилимидазол (98%, “Fluka”) перед использованием перегоняли при атмосферном и пониженном давлении, соответственно. Персульфат калия (ПСК, 98%, “Aldrich”) применяли без дополнительной очистки. ОПЦ-агент дибензилтретиокарбонат ($C_6H_5CH_2-S-C(=S)-S-CH_2C_6H_5$, БТК) был синтезирован и охарактеризован, как описано ранее [47]. ДМСО (99%, “Fluka”), ДМФА (ВЭЖХ, “Fluka”) перед использованием перегоняли при пониженном давлении.

Радикальную сополимеризацию проводили при 55°C в атмосфере аргона в трехгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной верхнеприводным перемешивающим устройством с мешалкой якорного типа. В колбу помещали раствор, содержащий расчетное количество ПСК (6.5×10^{-3} моль/л) в ДМСО, и загружали смесь АН и ВИМ. Общая концентрация мономеров в ДМСО составляла 20 мас. %, а мольная доля ВИМ в мономерной

смеси — 0, 5, 10, 15, 20, 25 и 30%. Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 30 мин, колбу помещали в предварительно нагретую до 55°C баню. В заданное время отбирали пробы для определения конверсии, молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров. После полимеризации реакционные смеси быстро охлаждали до комнатной температуры, при необходимости разбавляли ДМСО и затем осаждали в избытке воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой, затем сушили в вакууме до постоянной массы. Конверсию мономера определяли гравиметрически.

ОПЦ-сополимеризацию осуществляли при 55°C. Реакционные смеси готовили растворением необходимого количества ПСК (10^{-3} моль/л) и БТК (3×10^{-3} моль/л) в ДМСО. Затем добавляли мономеры, суммарная концентрация которых в ДМСО составляла 40 мас. %. Приготовленные растворы заливали в ампулы, дегазировали путем трехкратного повторения циклов замораживание—откачка—размораживание и запаивали. Ампулы погружали в термостат, предварительно нагретый до 55°C, на необходимое время. Выделение сополимеров проводили, как описано выше.

Для определения констант сополимеризации сополимеры синтезировали радикальной сополимеризацией в ДМСО при конверсии мономера ниже 5%.

Для анализа сополимеров методами ИК-НПВО-спектроскопии и ДСК образцы готовили путем растворения 8–10 мас. % сополимера в ДМСО. Растворы отливали на стеклянную подложку. Затем образцы помещали в вакуумную печь при 80°C на ночь. Полученные пленки промывали водой в течение 24 ч для удаления остаточного ДМСО, сушили до постоянной массы и отделяли от поверхности. Пленки со средней толщиной 20–50 мкм разрезали на куски размером 20 × 20 мм и анализировали.

Среднюю молекулярную массу и дисперсность ($\bar{D} = M_w/M_n$) определяли методом ГПХ. Измерения проводили в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, при 50°C со скоростью потока 1.0 мл/мин на хроматографе GPC-120 “PolymerLabs” (“Hichrom Limited”, Великобритания), оборудованном рефрактометром и двумя колонками PLgel MIXED B в диапазоне $M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$. Молекулярную массу рассчитывали по узкодисперсным линейным стандартам ПММА с ММ в интервале от 800 до 2×10^6 .

Состав сополимера анализировали с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ИК-НПВО. Спектры ЯМР 1H растворов сополимеров в ДМСО- d_6 регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре “Bruker DPX-500” с частотой 500 МГц. Внутрен-

ним стандартом служил тетраметилсилан. ИК-Фурье-спектроскопию в режиме НПВО (кристалл алмаза) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “Spectrum Two” (“PerkinElmer”) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Для количественного анализа состава пленок синтезированных сополимеров получали калибровочную кривую, полученную из смесей мономеров известного мольного соотношения (мольную долю ВИМ изменяли в интервале 0.5–70 мол. %). Для расчетов использовали соотношение интенсивностей A характеристических полос валентных колебаний имидазольного кольца $\nu_{C-N} = 665$ см⁻¹ (ВИМ) и нитрильной группы $\nu_{CN} = 2229$ см⁻¹ (АН) [48]. Для подтверждения достоверности калибровочных кривых брали сополимеры известного состава (определенного с помощью спектроскопии ЯМР ¹H).

Дифференциальную сканирующую калориметрию применяли для изучения термостабилизации сополимеров ПАН. Термограммы регистрировали на приборе “Netzsch DSC 204” (“Netzsch”, Германия) в атмосфере сухого газа (воздух, аргон) при расходе 100 мл/мин в диапазоне 30–500°C в динамическом режиме при скорости нагревания в интервале 5–20 град/мин в аргоне и 10 град/мин на воздухе.

Энергию активации реакций определяли методом Киссинджера [49]

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{d \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_p – температура пика (К), ϕ – скорость нагревания (град/мин).

ИК-Фурье-спектры в режиме НПВО (кристалл алмаза) пленок, подвергнутых термообработке на воздухе (при 180, 200, 225 и 250°C) и в аргоне (при 225 и 250°C), регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum Two” (“Perkin-Elmer”) в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Долю непрореагировавших нитрильных групп ϕ_{CN} [50] и индекс стабилизации E_s находили по уравнениям [51]

$$\phi_{CN} = \frac{A_{2240 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}} + fA_{1590 \text{ см}^{-1}}} \quad (2)$$

$$E_s = \frac{A_{1590 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}}} \quad (3)$$

Здесь $A_{2240 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность полосы, отнесенной к группе $-C \equiv N$, $A_{1590 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность полосы, отвечающей группе $-C=N-$, f – отношение молярных коэффициентов экстинкции, равное 0.29 [50].

Термическую стабильность сополимеров изучали методом ТГА. Анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (“Netzsch”). Потерю массы образца сополимера массой 5–10 мг, помещенного в корундовый тигель, анализировали в режиме линейного нагрева (10 град/мин от 25 до 600°C) в токе аргона 50 мл/мин или на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров

Сополимеризацию АН и ВИМ проводили сначала в условиях классической радикальной сополимеризации при суммарной концентрации мономера 20 мас. % в диапазоне $f_{ВИМ} = 0-30$ мол. %. Сополимеризация протекает с достаточно высокой скоростью, и конверсия мономера 60–70% достигается в течение 2 ч.

Состав сополимеров анализировали методами ИК-фурье-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. Типичные спектры приведены на рис. 1. Для сополимеров АН и ВИМ валентные колебания СН имидазольного кольца наблюдаются при 3117 см⁻¹ (ν_{CH}), валентные колебания CH₂ основной цепи – при (ν_{asCH}) и 2865 см⁻¹ (ν_{sCH}), валентные колебания нитрильной группы $C \equiv N$ – при 2443 см⁻¹ ($\nu_{C \equiv N}$), валентные колебания групп $C=C$ – при 1620 см⁻¹ ($\nu_{C=C}$), валентные колебания групп $C=N$ имидазольного кольца – при ~1500 см⁻¹ ($\nu_{C=N}$), валентные колебания групп $C-N$ имидазольного кольца – при ~1229, 910 и 665 см⁻¹ (ν_{C-N}), деформационные колебания $-CH$ – при 1082 см⁻¹. Полосы при 2443 и 665 см⁻¹, относящиеся к АН и ВИМ, не перекрываются с другими полосами и поэтому подходят для аналитических целей определения состава сополимеров.

Повышение содержания ВИМ в смеси мономеров приводит к увеличению мольной доли ВИМ в сополимере (рис. 2а). Кроме того, средний состав сополимера остается постоянным на протяжении всей сополимеризации при содержании ВИМ в мономерной смеси до 20 мол. %. На рис. 2б приведена диаграмма состава сополимера. Константы сополимеризации определяли методами наименьших квадратов [52] ($r_{ВИМ} = 0.22 \pm 0.02$ и $r_{АН} = 0.88 \pm 0.02$) и Файнмана–Росса [53] ($r_{ВИМ} = 0.3 \pm 0.2$ и $r_{АН} = 0.88 \pm 0.02$). Оба метода дают схожие результаты и показывают, что АН

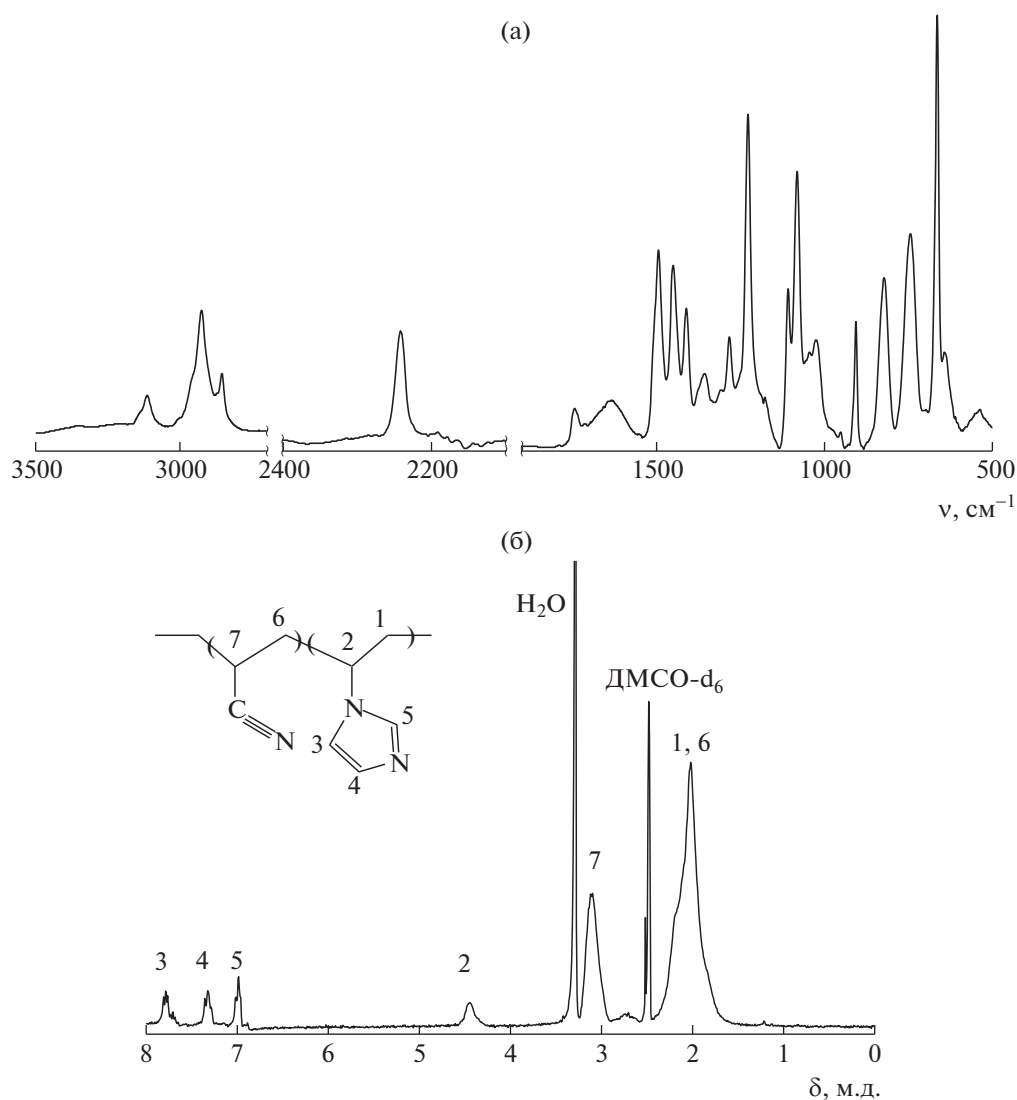


Рис. 1. Спектры ИК-НПВО (а) и ЯМР ¹Н (б) сополимеров АН и ВИМ. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

имеет более высокую реакционную способность, чем ВИМ. Азеотропному составу при сополимеризации в растворе ДМСО соответствует состав смеси $f_{ВИМ} = 0.13$ и $f_{АН} = 0.87$. Константы сополимеризации в ДМСО отличаются от значений, определенных в ДМФА ($r_{АН} = 0.12$, $r_{ВИМ} = 0.24$) [48]. Для АН характерна разница между коэффициентами реакционной способности, определенными в разных растворителях; аналогичная тенденция наблюдалась при классической радикальной сополимеризации АН и метилакрилата [54].

Термическое поведение сополимеров АН при циклизации зависит от химической природы со-

мономера, его содержания и микроструктуры цепи [27, 31]. ПАН, синтезированный по радикальному механизму, является атактическим, и его макромолекулы имеют спиральную конформацию [39]. Формирование лестничной структуры за счет реакции циклизации вызывает избыточное напряжение в этой конформации и может привести к прекращению развития сопряженной структуры [55]. Включение другого мономера в цепь по-разному влияет на реакцию циклизации ПАН. Он может инициировать или ингибировать циклизацию или быть инертным мономером [56]. Поскольку роль ВИМ в циклизации ПАН неизвестна, представляет интерес оценить микро-

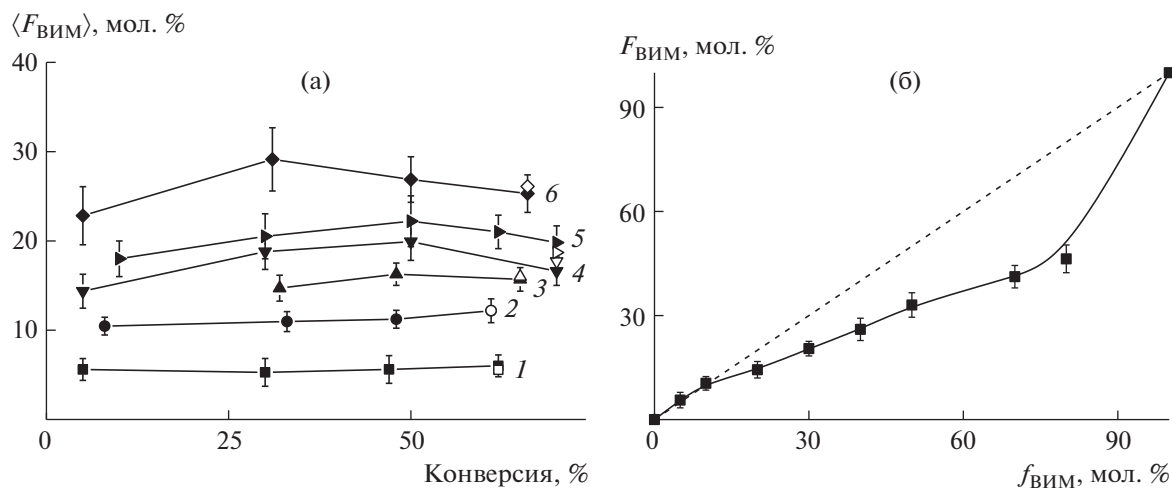


Рис. 2. а – Зависимость среднего состава сополимера $\langle F_{\text{ВИМ}} \rangle$ от конверсии мономера для сополимеров, образующихся при радикальной сополимеризации АН и ВИМ при $f_{\text{ВИМ}} = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 мол. % (6); состав сополимеров определен методом ИК-НПВО-спектроскопии (темные точки) и методом ЯМР¹H (светлые). б – Зависимость мгновенного состава сополимера $F_{\text{ВИМ}}$ от состава исходной мономерной смеси $f_{\text{ВИМ}}$.

структуру цепей на основе определенных значений констант сополимеризации.

Триадный состав при низкой конверсии мономера можно оценить из уравнений [57]

$$F_{\text{АН-АН-АН}} = \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}} \right)^2 \quad (4)$$

$$F_{\text{АН-АН-ВИМ}} = \frac{2}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}} \right) \quad (5)$$

$$F_{\text{АН-ВИМ-АН}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}} \right)^2 \quad (6)$$

Мгновенная среднечисловая длина последовательности АН, $\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$ и ВИМ, $\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$ может быть оценена следующим образом:

$$\langle N_{\text{АН}} \rangle_n = \frac{1}{1 - p_{\text{АА}}} \quad \text{и} \quad \langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n = \frac{1}{1 - p_{\text{ВВ}}}, \quad (7)$$

где $p_{\text{АА}}$ – вероятность того, что конец цепи АН присоединяется к мономеру АН, а $p_{\text{ВВ}}$ – вероят-

Таблица 1. Теоретический триадный состав и среднечисловая длина последовательности звеньев АН и ВИМ в сополимере

ВИМ, мол. %	$F_{\text{АН-АН-АН}}$	$F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$	$F_{\text{АН-ВИМ-АН}}$	$\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$	$\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$	$\frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}}} \times 10^3$
5	0.89	0.11	0	17.0	1.0	0.10
10	0.79	0.20	0.01	9.0	1.0	0
15	0.69	0.28	0.03	6.0	1.0	0
20	0.61	0.34	0.05	4.5	1.0	0.04
25	0.53	0.40	0.07	3.6	1.1	0.11
30	0.45	0.44	0.11	3.0	1.1	0.27

ность того, что конец цепи ВИМ присоединяется к мономеру ВИМ:

$$p_{AA} = \frac{r_{АН}f_{АН}}{f_{АН}(r_{АН} - 1) + 1} \quad \text{и} \quad (8)$$

$$p_{ВВ} = \frac{r_{ВИМ}f_{ВИМ}}{f_{ВИМ}(r_{ВИМ} - 1) + 1}$$

Триадный состав и среднечисловая длина последовательности звеньев АН и ВИМ приведены в табл. 1. Согласно данным табл. 1, в триадном составе макромолекул преобладают триады $F_{АН-АН-АН}$ и $F_{АН-АН-ВИМ}$. Среднечисловая длина последовательности ВИМ равна единице в области $f_{ВИМ}$ до 30 мол. %. Таким образом, можно предположить, что последовательности звеньев АН в основном нарушены одиночными звеньями ВИМ. Очевидно, что снижение содержания АН в мономерной смеси приводит к падению $\langle N_{АН} \rangle_n$.

Состав мономерной смеси постепенно изменяется с увеличением конверсии мономера p для мономеров с различной реакционной способностью. Это приводит к изменению состава сополимера и, следовательно, к возникновению конверсионной неоднородности по составу. Последнюю можно охарактеризовать дисперсией состава: $\langle \sigma^2 \rangle = \langle F_1^2 \rangle - \langle F_1 \rangle^2$, где $\langle F_1 \rangle$ – средняя мольная доля мономера M_1 в сополимере, а $\langle F_1^2 \rangle$ определяется уравнением $\langle F_1^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p F_1^2 dp$. Для сравнения удобно использовать отношение текущего значения дисперсии к ее максимальному значению, полученному в случае смеси гомополимеров одного и того же среднего состава: $\langle \sigma^2 \rangle_{\max} = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle$. Соотношение текущих и максимальных значений дисперсии состава, рассчитанных при $p = 70\%$, представлено в табл. 1. Эти значения являются достаточно низкими, что подтверждает высокую однородность состава сополимеров.

Сополимеры, образующиеся при конверсии мономера ниже 10–15%, имеют унимодальное ММР, типичное для радикальной полимеризации. Однако с увеличением продолжительности реакции ММР сополимеров уширяется. Повышение содержания ВИМ в мономерной смеси приводит к уширению ММР образующихся сополимеров (рис. 3а). Сополимеры характеризуются $M_n = (100–160) \times 10^3$, дисперсностью $D_M = 1.8–2.0$ при низкой конверсии мономера и $M_n = (180–230) \times 10^3$, $D_M = 2.7–4.2$ при высокой конверсии мономера. Столь значительное уширение ММР при радикальной полимеризации в растворе не свойственно для гомополимеризации АН. Следовательно, за этот процесс ответственны побочные

реакции с радикалом ВИМ. Такое предположение согласуется с данными А. Шапиро [58] об образовании сшитого полимера в концентрированном растворе полимера в мономере, вероятно, за счет атаки радикала роста на двойные связи имидазольных колец в полимере. Кроме того, этот результат согласуется с данными ГПХ для сополимеров АН и ВИМ, синтезированных радикальной сополимеризацией в ДМФА, о которых сообщалось в работе [38].

Для синтеза сополимеров также использовали ОПЦ-полимеризацию, чтобы проверить возможное влияние ширины ММР сополимеров на термостабилизацию сополимеров АН. Известно, что ОПЦ-полимеризация ВИМ обычно приводит к низкой конверсии мономера [59]. Такой недостаток можно преодолеть при сополимеризации с более активным мономером АН, взятым в избытке. ОПЦ-сополимеризацию проводили в условиях, сходных с классической радикальной сополимеризацией, за исключением того, что использовали общую концентрацию мономера 40 мас. %, а концентрация ПСК составляла 10^{-3} моль/л, чтобы обеспечить достаточное количество “живых” цепей, образованных по механизму ОПЦ. Оказалось, что максимальная конверсия мономера (13–16%) достигается в течение 1 ч, а затем ОПЦ-сополимеризация быстро затухает. Увеличение содержания ВИМ в мономерной смеси ускоряет замедление реакции. При этом ОПЦ-гомополимеризация АН в ДМСО в присутствии БТК протекает без видимого замедления [60]. Таким образом, наблюдаемое явление вызвано участием в сополимеризации ВИМ. Причиной замедления могут быть побочные реакции, такие как перекрестный и квадратичный обрыв радикальных интермедиатов, образующихся при ОПЦ-полимеризации [61]. В то же время сополимеры, образованные по механизму ОПЦ, имеют более узкое ММР (рис. 3б). Они характеризуются $M_n \sim (50–90) \times 10^3$ и дисперсностью $D_M = 1.56–1.68$. Недавно было показано, что ОПЦ-гомополимеризация ВИМ в уксусной кислоте приводит к высокому выходу полимера с контролируемой ММ и узкой ММР [59]. В связи с этим ОПЦ-сополимеризацию АН и ВИМ при $f_{ВИМ} = 20$ мол. % провели в условиях, аналогичных рассмотренным выше, но при меньшей концентрации БТК и в присутствии различных количеств уксусной кислоты. Во всех случаях достигается высокая конверсия мономера (70–90%), а ММР имеет тенденцию к сужению (D_M снижается от 3.2 до 1.2) с ростом содержания уксусной кислоты (рис. 3в).

Состав сополимеров оказался сходным с составом сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией при том же составе мономерной смеси и конверсии. Таким об-

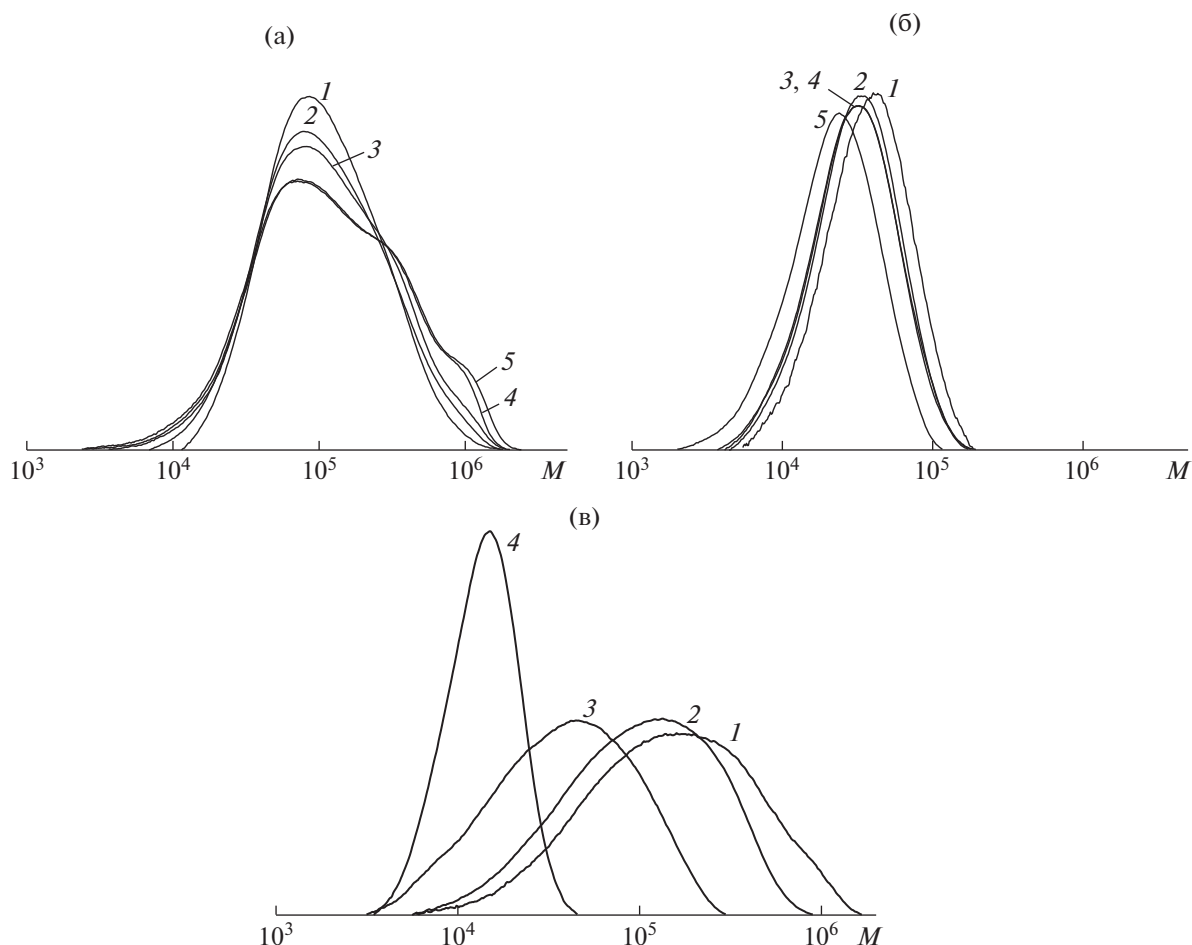


Рис. 3. Кривые ГПХ сополимеров АН и ВИМ, синтезированных через 3 ч реакции: а – классическая радикальная сополимеризация, $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 25 (4) и 30 мол. % (5); б – ОПЦ-сополимеризация, $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4) и 30 мол. % (5); в – ОПЦ-сополимеризация в присутствии 0.5 (1), 1 (2), 2 (3) и 5 мол. % уксусной кислоты по отношению к ВИМ (4), $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %.

разом, “классические” сополимеры и сополимеры на основе агентов ОПЦ различаются только шириной ММР и ММ.

Термическая стабилизация в аргоне

Динамический термический анализ. Термическое поведение сополимеров изучали методом ДСК в динамических условиях нагревания. В соответствии с химической структурой ВИМ можно ожидать, что его включение в макромолекулу может еще больше увеличить жесткость цепи. Действительно, температура стеклования T_c сополимера повышается с ростом мольной доли ВИМ в сополимере независимо от ММР и ММ сополимеров (табл. 2). Во всех случаях значе-

ния T_c выше, чем у ПАН (105°C), и ниже, чем у ПВИМ (176°C) [62, 63].

В атмосфере аргона реакция циклизации ПАН протекает в узком интервале температур с интенсивным тепловыделением (рис. 4, кривые 1). Введение ВИМ в ПАН приводит к смещению термограмм на 30°C и более в высокотемпературную область и к падению интенсивности теплового потока (рис. 4а, кривые 2–7, рис. 3б, кривые 1). Энтальпия реакции циклизации ΔH и величина $\Delta H/\Delta T$, отражающая количество тепла, выделяющегося в ходе температурного интервала реакции циклизации, ниже чем для ПАН и незначительно уменьшаются с ростом содержания ВИМ в сополимере (табл. 2). Согласно расчетам (табл. 1), единичные звенья ВИМ разбивают последовательность звеньев АН и длина последних уменьшает-

Таблица 2. Анализ термограмм ДСК сополимеров АН–ВИМ, снятых в атмосфере аргона

Система	$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	Механизм	$M_n \times 10^{-3}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$, Дж/(г К)	Тепловой поток при T_p , Вт/г	E_a , кДж/моль
ВИМ-0	0	Классическая полимеризация	62.1	105	277	794	189	37.5	99 ± 8
ВИМ-5	5	Классическая полимеризация	60.3	115	306	476	42.1	8.0	98 ± 4
ВИМ-10	10	Классическая полимеризация	56.6	117	317	476	16.3	3.5	110 ± 1
		ОПЦ-полимеризация	26.0	112	313	456	22.9	4.8	—
ВИМ-15	15	Классическая полимеризация	55.4	114	325	483	11.3	2.1	118 ± 2
		ОПЦ-полимеризация	23.5	—	322	453	10.7	2.3	—
ВИМ-20	20	Классическая полимеризация	53.5	123	329	470	10.1	1.8	122 ± 6
		ОПЦ-полимеризация	22.1	113	331	377	7.6	1.3	—
ВИМ-25	25	Классическая полимеризация	51.6	125	336	380	6.3	1.4	—
		ОПЦ-полимеризация	21.9	120	335	644	10.3	2.1	—
ВИМ-30	30	Классическая полимеризация	49.0	130	338	330	5.7	1.3	134 ± 5
		ОПЦ-полимеризация	18.0	129	341	603	10.4	2.0	—

ся с увеличением содержания ВИМ в цепи. Энергия активации реакции циклизации была определена по методу Киссинджера [49] на осно-

вании термограмм сополимеров, зарегистрированных в аргоне при различных скоростях нагревания (рис. 5а). Обработка данных по уравнению (1)

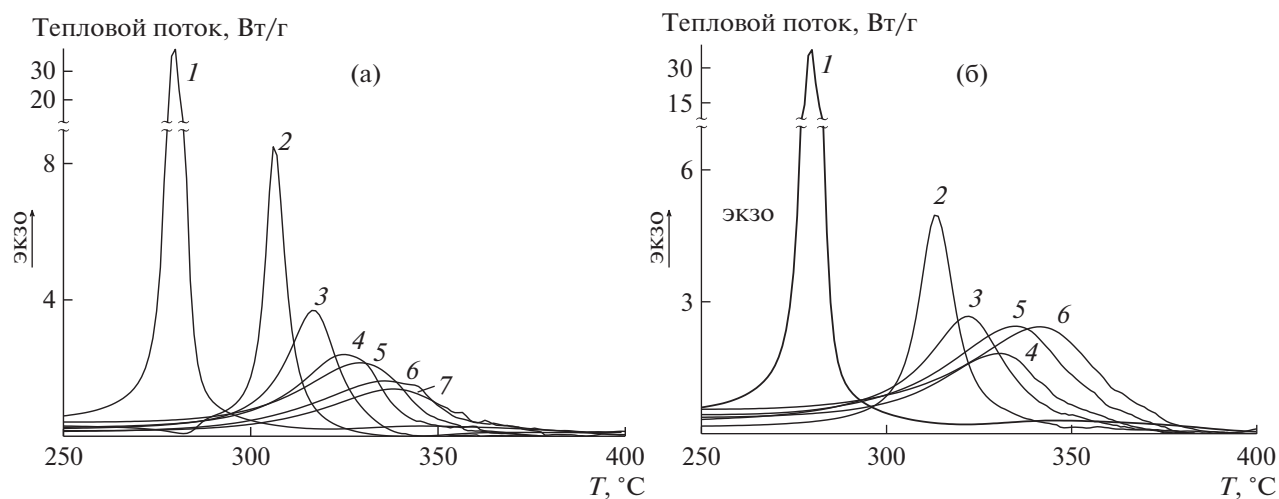


Рис. 4. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, полученных классической радикальной (а) и ОПЦ-сополимеризацией (б). а: $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6) и 30 мол. % (7); б: $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 мол. % (6). Скорость нагревания 10 град/мин, среда – аргон.

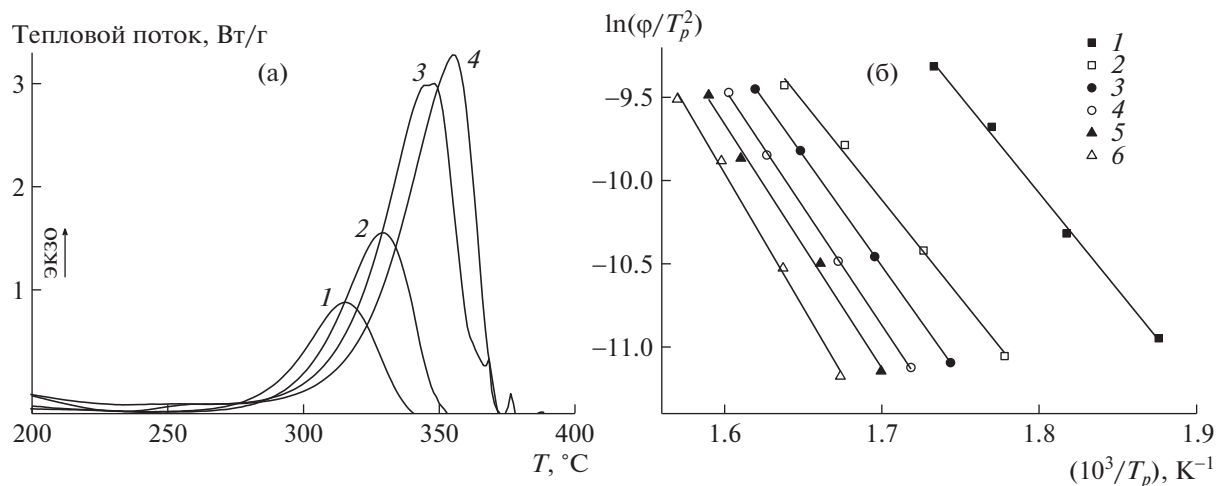


Рис. 5. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, полученные при $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % в среде аргона при скорости нагревания 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 град/мин (4) (а), а также зависимость $\ln(\phi/T_p^2)$ от $1/T_p$ для сополимеров АН и ВИМ при $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6) (б).

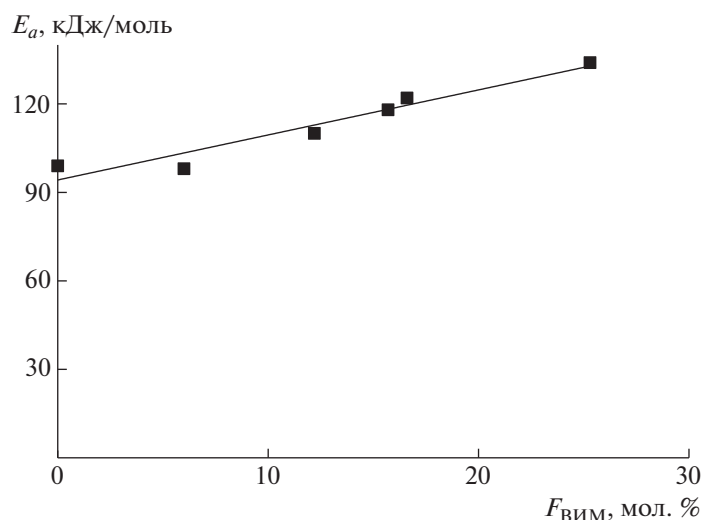


Рис. 6. Зависимость энергии активации циклизации E_a от мольной доли ВИМ в сополимере АН–ВИМ.

приводит к линейным зависимостям $\ln(\phi/T_p^2)$ от $1/T_p$ (рис. 5б). Рассчитанные по этим данным значения энергии активации реакции циклизации суммированы в табл. 2.

Энергия активации линейно возрастает с повышением содержания ВИМ в сополимере в пределах точности измерения (рис. 6). Значение энергии активации сополимера, полученного из мономерной смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, аналогично значению энергии активации сополимеров АН и алкилакрилатов того же состава, синтезированных

в аналогичных условиях [64]. Кроме того, введение ВИМ в ПАН вызывает такой же сдвиг термограмм в высокотемпературную область, как и для сополимеров АН и алкилакрилатов. Известно, что в последнем случае алкилакрилаты участвуют в реакции передачи цепи, приводящей к прекращению развития лестничной структуры и образованию нового полимерного радикала, способного инициировать циклизацию. Детальный механизм реакции или повторного инициирования циклизации неизвестен. Однако можно предположить, что радикал $\text{RO}\cdot$ может отрывать

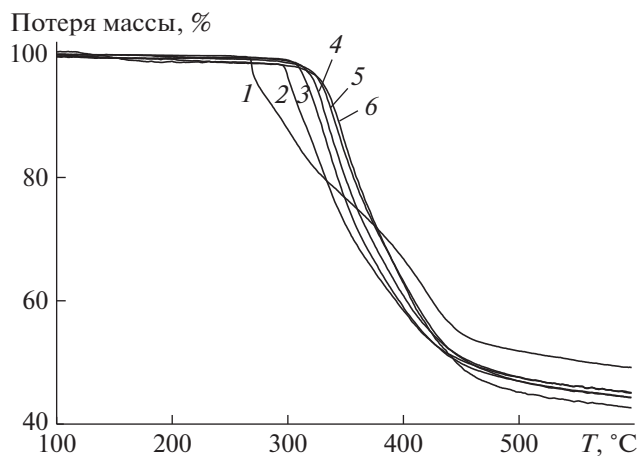
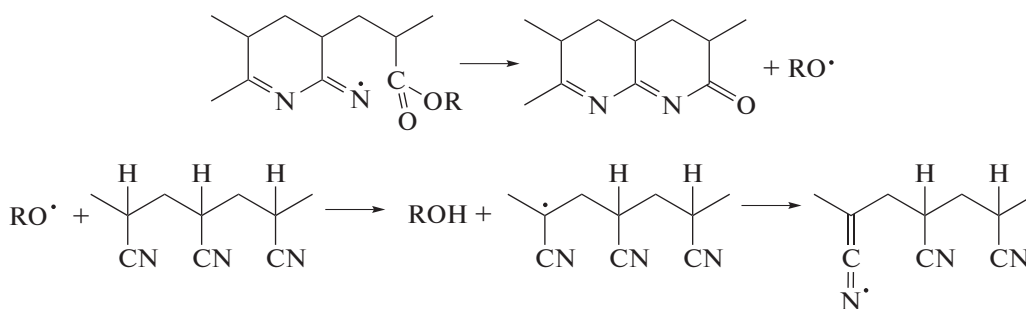


Рис. 7. Зависимость потери массы от температуры в аргоне сополимеров АН и ВИМ, полученных из мономерных смесей разного состава. $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6).

подвижный водород от макромолекулы, а углеродцентрированный радикал превращается в

азотцентрированный радикал, способный повторно инициировать реакцию циклизации:



На рис. 7 представлены термограммы ТГА сополимеров АН и ВИМ, полученные в атмосфере аргона. Как видно, термостойкость сополимеров несколько повышается с увеличением содержания ВИМ в полимерной цепи. Между тем возрастание мольной доли ВИМ в сополимере приводит к большей потере массы при более высоких температурах. В интервале температур 20–600°C потеря массы чистого ПАН происходит в две стадии, а потеря массы сополимеров АН и ВИМ – в одну стадию. Реакция циклизации и деструкция цепей протекают в аналогичном интервале температур. Наблюдаемая потеря массы может быть вызвана образованием летучих продуктов (например, HCN, H₂ и т.д.) и/или разрывом основной цепи, вызванным побочной реакцией передачи цепи через радикал –C=N* [65].

Изотермический анализ. Реакция циклизации сопровождается изменениями химической структуры макромолекул, которые можно проследить с

помощью ИК-фурье-спектроскопии [66]. Пленки, приготовленные из сополимеров различного состава, прогревали в атмосфере аргона при 225 или 250°C в течение необходимого времени, а затем анализировали методом спектроскопии ИК-НПВО. На рис. 8 представлены спектры ИК-НПВО пленок сополимера, полученного при $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, подвергнутых термообработке в атмосфере аргона при 225 и 250°C.

Спектры ИК-НПВО сополимеров выявляют характерные полосы поглощения звеньев АН и ВИМ [48]. Валентные колебания нитрильной группы в звене АН наблюдаются при 2243 см⁻¹ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), групп СН имидазольного кольца – при 3110 см⁻¹. Полосы при 667, 750, 826 и 907 см⁻¹ можно отнести к внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям кольца ВИМ. Полосы 1083, 1110, 1228 и 1290 см⁻¹ соответствуют валентным и плоскостным деформационным колебаниям групп СН имидазольного кольца. По-

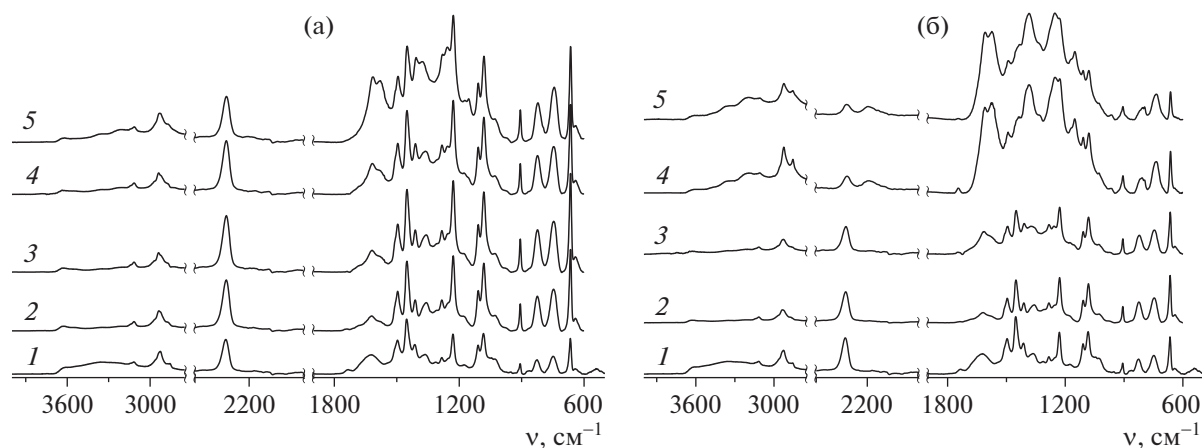


Рис. 8. Спектры ИК-НПВО пленок образца ВИМ-10, подвергнутых термообработке в атмосфере аргона при 225 (а) и 250°C (б) при разном времени выдержки: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4), 120 мин (5) (а) и 0 (1), 5 (2), 20 (3), 60 (4), 150 мин (5) (б).

лоса 1495 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям групп С–С и С–N в ВИМ. Изгибные колебания групп СН основной цепи ($\delta_{\text{СНН}}$) наблюдаются при 1450 см^{-1} и валентные колебания групп СН – при 2940 ($\nu_{\text{С-Н}}$) и 2870 см^{-1} ($\nu_{\text{аС-Н}}$). В ходе циклизации происходит превращение группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ в группу $-\text{C}=\text{N}-$. Если это единственная реакция, протекающая при термообработке, то интенсивность полосы 2243 см^{-1} ($\nu_{\text{С}\equiv\text{N}}$) должна уменьшиться, а затем появятся новые полосы при 1580 ($\nu_{-\text{C}=\text{N}-}$) и 1612 см^{-1} ($\nu_{\text{С}=\text{C}}$), отвечающие образованию лестничной структуры [60]. При нагревании при 225°C интенсивность полосы 2243 см^{-1} несколько уменьшается (рис. 8а). Отчетливые полосы при 1580 и 1612 см^{-1} наблюдаются после 120 мин нагревания. Одновременно увеличивается интенсивность полос при 1412 , 1363 и 1228 см^{-1} .

Очевидные изменения видны при нагревании пленок сополимера при 250°C (рис. 8б). Наряду с уменьшением интенсивности полосы при 2243 см^{-1} данная полоса расщепляется на две полосы поглощения с максимумами при 2243 и 2200 см^{-1} (группа $-\text{C}\equiv\text{N}$, участвующая в сопряжении). Развитие лестничной структуры начинается при меньшем времени термообработки. Этому отвечает появление новых полос поглощения при 3350 (ν_{NH}), 1367 ($\delta_{\text{С-Н}}$, СН), 1237 и 1150 см^{-1} ($\nu_{\text{С-С}}$, $\nu_{\text{С-N}}$). При этом интенсивность колебаний групп СН основной цепи при 1450 , 2940 и 2870 см^{-1} остается постоянной.

Доля непрореагировавших нитрильных групп Φ_{CN} , рассчитанная по уравнению (2), зависит как от времени воздействия, так и от температуры. Зависимость Φ_{CN} от времени термообработки при 225 и 250°C представлена на рис. 9. Низкая конверсия нитрильных групп наблюдается при 225°C независимо от содержания ВИМ в сополимере (рис. 9а). После выдержки пленок сополимера в течение 2 ч при 225°C они становятся светло-желтыми в отличие от пленки ПАН, которая становится темно-коричневой. Повышение температуры приводит к увеличению скорости циклизации (рис. 9б). Примечательно, что начальная скорость циклизации сополимеров ниже, чем у ПАН, и не зависит от содержания ВИМ. Однако через ~ 20 мин скорость циклизации увеличивается с уменьшением содержания ВИМ в сополимере. Этот результат может свидетельствовать об участии звеньев ВИМ в реакции циклизации.

Индекс стабилизации E_s (уравнение (3)) показывает превращение $-\text{C}\equiv\text{N}$ в $-\text{C}=\text{N}-$ и может рассматриваться как еще один количественный параметр реакции циклизации [51]. Как видно на рис. 10, при 225°C лестничная структура не формируется, а при 250°C она более развита. Увеличение содержания ВИМ в сополимере сокращает скорость образования лестничной структуры в сополимере. Такое поведение отличает сополимеры АН–ВИМ от сополимеров АН–акрилаты [64].

Механизм реакции передачи цепи на имидазольный цикл неизвестен и его изучение затруднено в связи с быстрой потерей растворимости полимера. Однако можно предположить, что

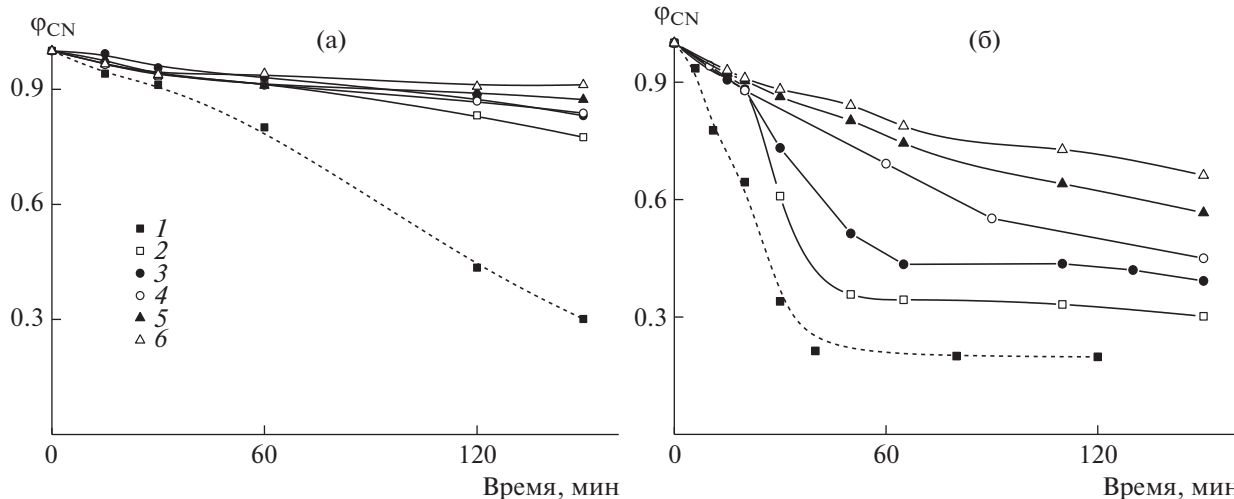
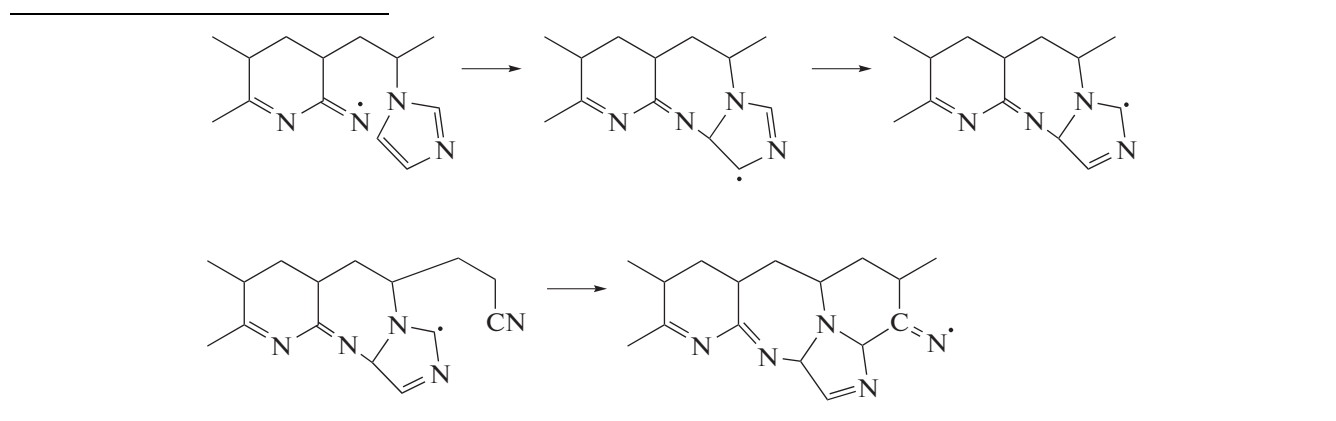


Рис. 9. Зависимости ϕ_{CN} от времени термообработки пленок сополимеров АН и ВИМ в аргоне при 225 (а) и 250°С (б). $f_{ВИМ} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6).

радикал $-C=N^\bullet$, соседствующий со звеном ВИМ, атакует его и образует малоактивный радикал, ко-

торый в дальнейшем может медленно реинициировать реакцию циклизации:



Данное предположение согласуется с лестничной структурой сополимера, предложенной в работе [42]. Предлагаемый механизм объясняет первоначальное замедление реакции циклизации и ее дальнейшее автоускорение. При этом не наблюдается дополнительной трансформации функциональных групп и не появляются новые полосы поглощения в спектрах ИК-НПВО. Кроме того, не предполагается никакой дополнительной дегградации цепи, что согласуется с данными ТГА.

Таким образом, в атмосфере аргона развитие лестничной структуры в сополимерах АН и ВИМ происходит медленно, в отличие от ПАН. Этот эффект замедления регулируется содержанием ВИМ в сополимере.

Термическая стабилизация на воздухе

Динамический термический анализ. Термическое поведение сополимеров АН–ВИМ в условиях окислительной стабилизации отличается от поведения ПАН, а также от сополимеров АН–ВИМ в атмосфере аргона. На рис. 11а представлены термограммы ДСК сополимеров АН–ВИМ различного состава, зарегистрированные на воздухе. Сравнительные данные в аргоне и на воздухе для ПАН и сополимеров АН–ВИМ приведены на рис. 11б–11г. Термоокислительная стабилизация представляет собой сложный процесс: наряду с реакцией циклизации протекают реакции окисления и дегидратации, что приводит к появлению на термограммах ДСК суперпозиции нескольких

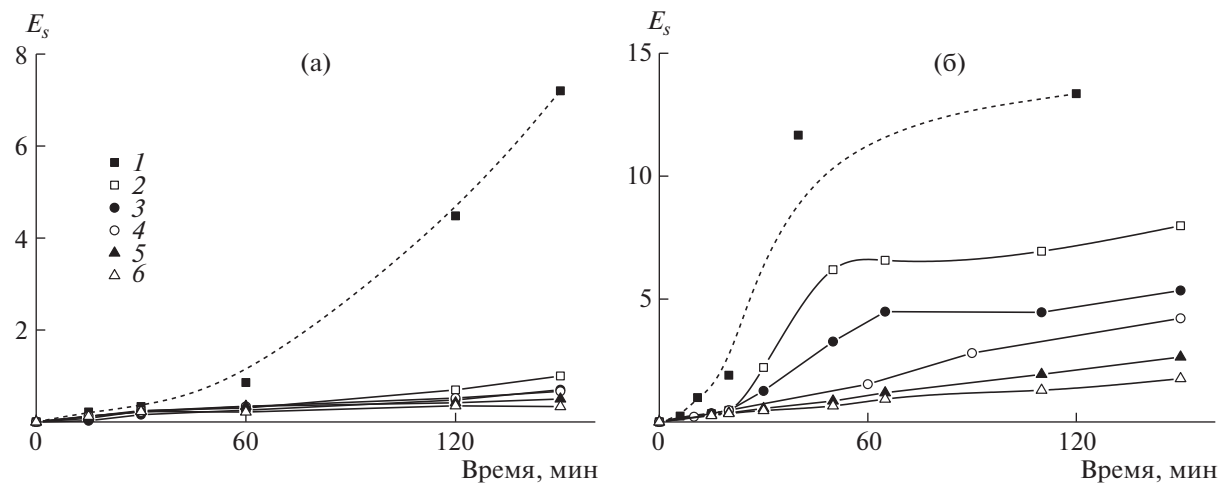


Рис. 10. Зависимость E_s от времени термической обработки пленок сополимеров АН и в аргоне при 225 (а) и 250°C (б). $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6).

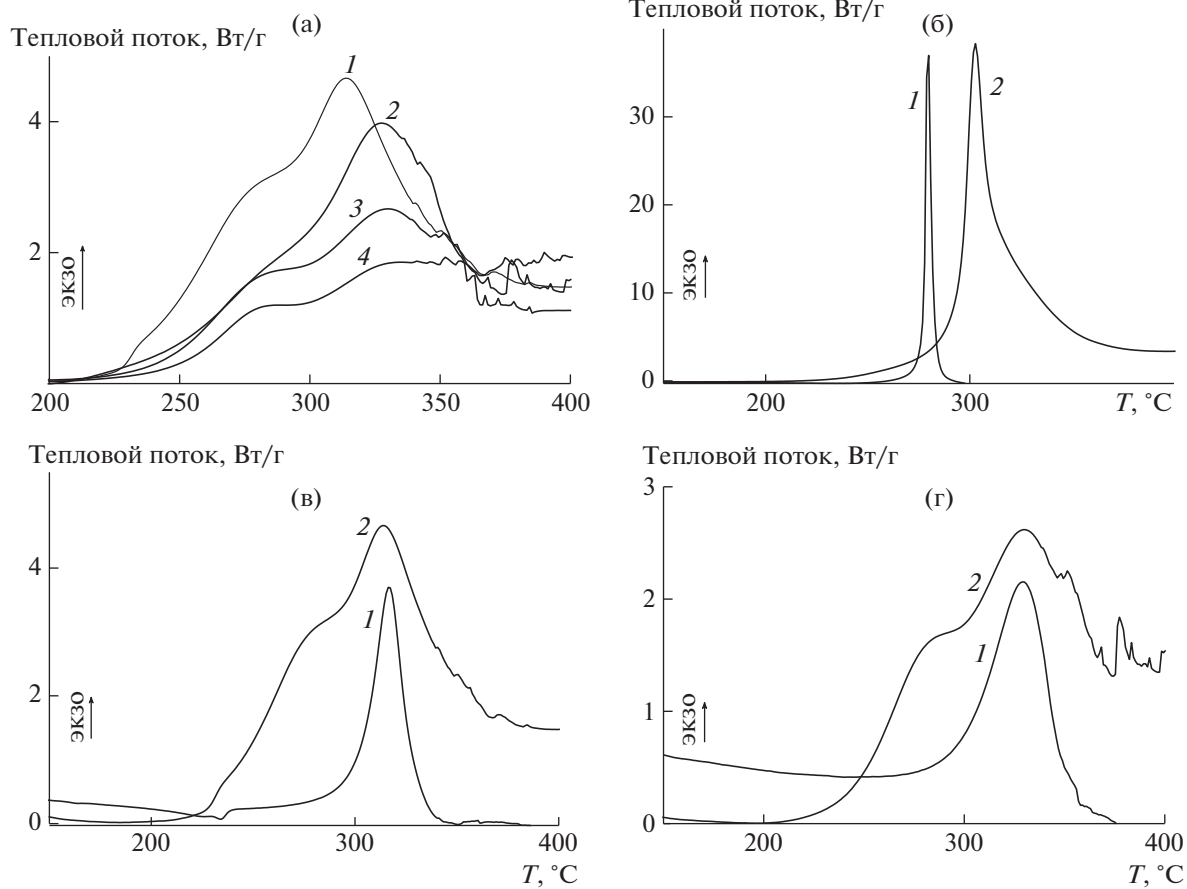


Рис. 11. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, зарегистрированные на воздухе при скорости нагревания 10 град /мин (а), а также в аргоне (1) и на воздухе (2) (б–г). $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3), 30 мол. % (4) (а), а также 0 (б), 10 (в) и 20 мол. % (г).

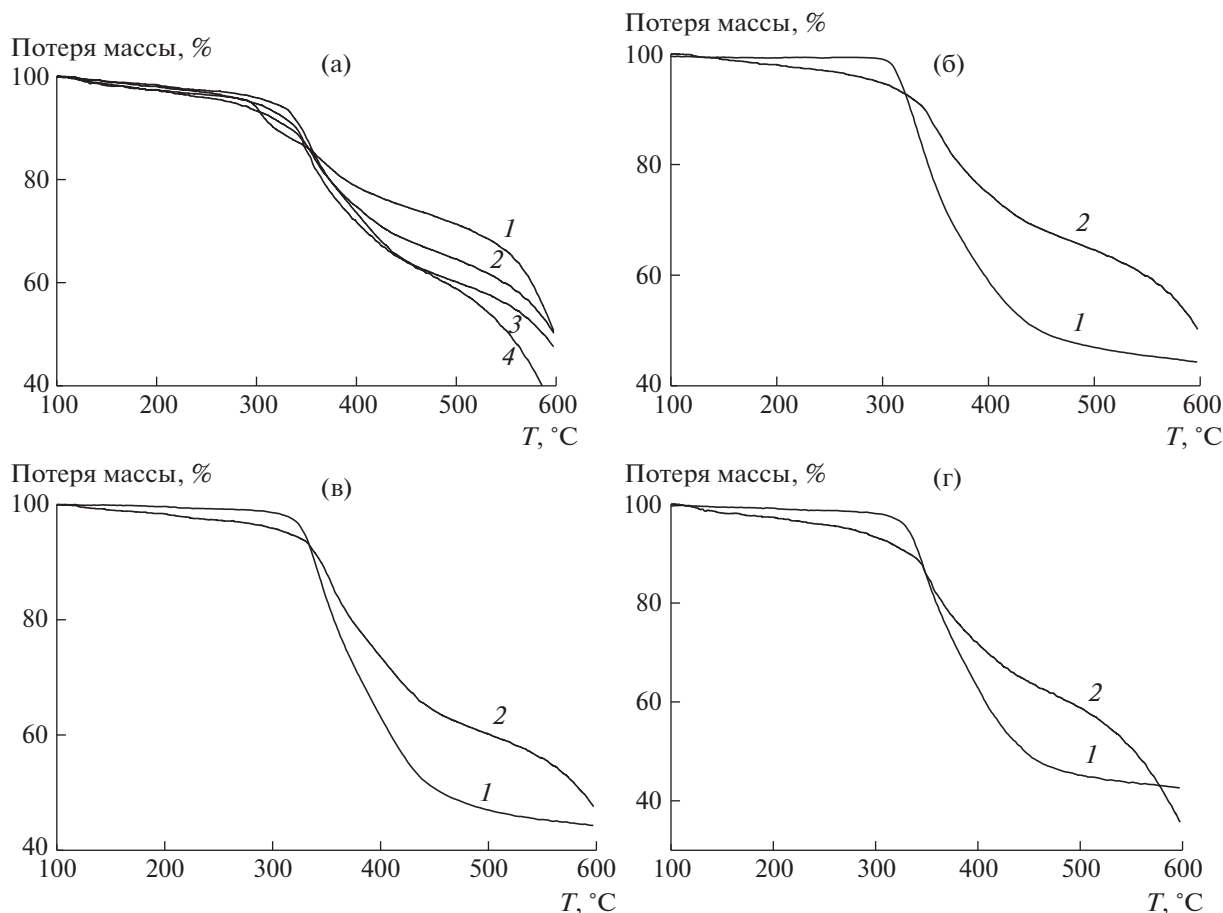


Рис. 12. Потеря массы при нагревании сополимеров АН и ВИМ на воздухе (а), а также в аргоне (1) и на воздухе (2) (б–г). (а) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 30 мол. % (4), а также 10 (б), 20 (в) и 30 мол. % (г). Скорость нагрева 10 град/мин.

экзотермических пиков разной интенсивности. Экзотермические процессы на воздухе начинаются при $\sim 225^\circ\text{C}$ для всех сополимеров АН–ВИМ. Интенсивность теплового потока снижает-

Таблица 3. Анализ термограмм ДСК сополимеров АН, зарегистрированных на воздухе

Образец	$T_p, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	Тепловой поток при $T_p, \text{Вт/г}$
ВИМ-0	297 и 325	5620	38.0
ВИМ-10	277 и 314	1670	4.7
ВИМ-15	279 и 331	1080	4.0
ВИМ-20	281 и 328	1040	2.7
ВИМ-30	281 и 332	1030	1.8

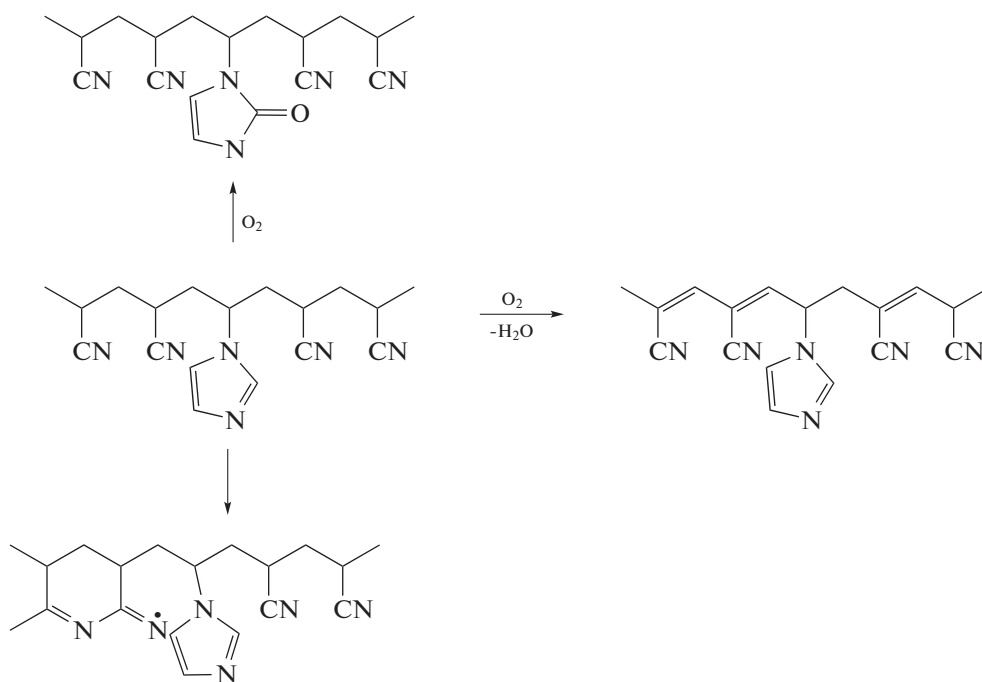
ся при увеличении содержания ВИМ в сополимере (табл. 3). Термограммы смещаются в высокотемпературную область при $f_{\text{ВИМ}} \leq 15$ мол. %, после чего увеличение содержания ВИМ в сополимере по-прежнему влияет на тепловой поток и не влияет на положение термограмм на температурной шкале. В целом экзотермические реакции в ходе термоокислительной стабилизации начинаются при более низких температурах (более чем на 50°C раньше), чем экзотермические реакции в аргоне. Такое поведение не характерно для гомополимера АН. Интенсивный тепловой поток при термоокислительной стабилизации наблюдается при более высоких температурах, чем при термообработке в атмосфере аргона. Сравнение термограмм сополимеров АН–ВИМ, зарегистрированных в аргоне и на воздухе, показывает, что реакция циклизации протекает в одинаковом интервале температур при термообработке как в

аргоне, так и на воздухе. Однако циклизации предшествуют другие экзотермические процессы.

На рис. 12а представлены термограммы ТГА сополимеров АН и ВИМ, полученные в атмосфере воздуха. Как и в атмосфере аргона, увеличение мольной доли ВИМ в сополимере приводит к большей потере массы при более высоких температурах. В интервале температур 100–600°C потеря массы сополимеров АН и ВИМ происходит в три стадии. Первая незначительная потеря массы – в интервале температур 150–325°C. Вторая стадия (основной процесс) протекает в интервале 325–450°C. Чем выше содержание ВИМ в сополимере, тем более выражена потеря массы. Последняя стадия в исследованном интервале температур наступает после 450°C. Сравнение термограмм ТГА на воздухе и в аргоне показано на рис. 12б–12г. Очевидно, что деструкция сополимеров на воздухе начинается при более низких температурах, чем в аргоне.

Изотермический анализ. Изменения химической структуры макромолекул при термоокислительной стабилизации также изучали с помощью ИК-фурье-спектроскопии. По данным ДСК мы ожидали обнаружить отличия в ИК-НПВО-спектрах сополимеров АН–ВИМ, подвергнутых тер-

моокислительной стабилизации, за счет протекания дополнительных химических реакций по сравнению с термостабилизацией в аргоне. Спектры сополимеров, подвергнутых термоокислительной стабилизации при 200, 225 и 250°C при различном времени термообработки, представлены на рис. 13. Спектральные особенности формирования лестничной структуры наблюдаются уже при 200°C (рис. 13а). Скорость образования лестничной структуры увеличивается с повышением температуры. Основные различия в спектрах, зарегистрированных после термообработки в аргоне и на воздухе, проявляются в диапазонах 600–900 и 1000–1800 см⁻¹. Новая полоса поглощения при ~1730 см⁻¹ может быть отнесена к карбонильной (C=O) группе, образующейся при окислении имидазольного кольца радикалами HO•. Появление новой полосы при 805 см⁻¹ связано с реакцией дегидратации (+O₂; -H₂O) и образованием групп C=C в основной цепи. Вслед за появлением полосы при ~1730 см⁻¹ в спектрах обнаруживается полоса при 805 см⁻¹, а также наблюдается уширение полосы при 2243 см⁻¹ и ее дальнейшее расщепление на две полосы. Возможные пути реакции приведены ниже.



Таким образом, вначале термоокислительной стабилизации реакция окисления имидазольного кольца, вероятно, превалирует над реакцией циклизации и побочной реакцией радикала $-C=N^{\bullet}$ с

имидазольным кольцом. В результате лестничная структура развивается быстрее. Действительно, доля непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} уменьшается с повышением температуры термо-

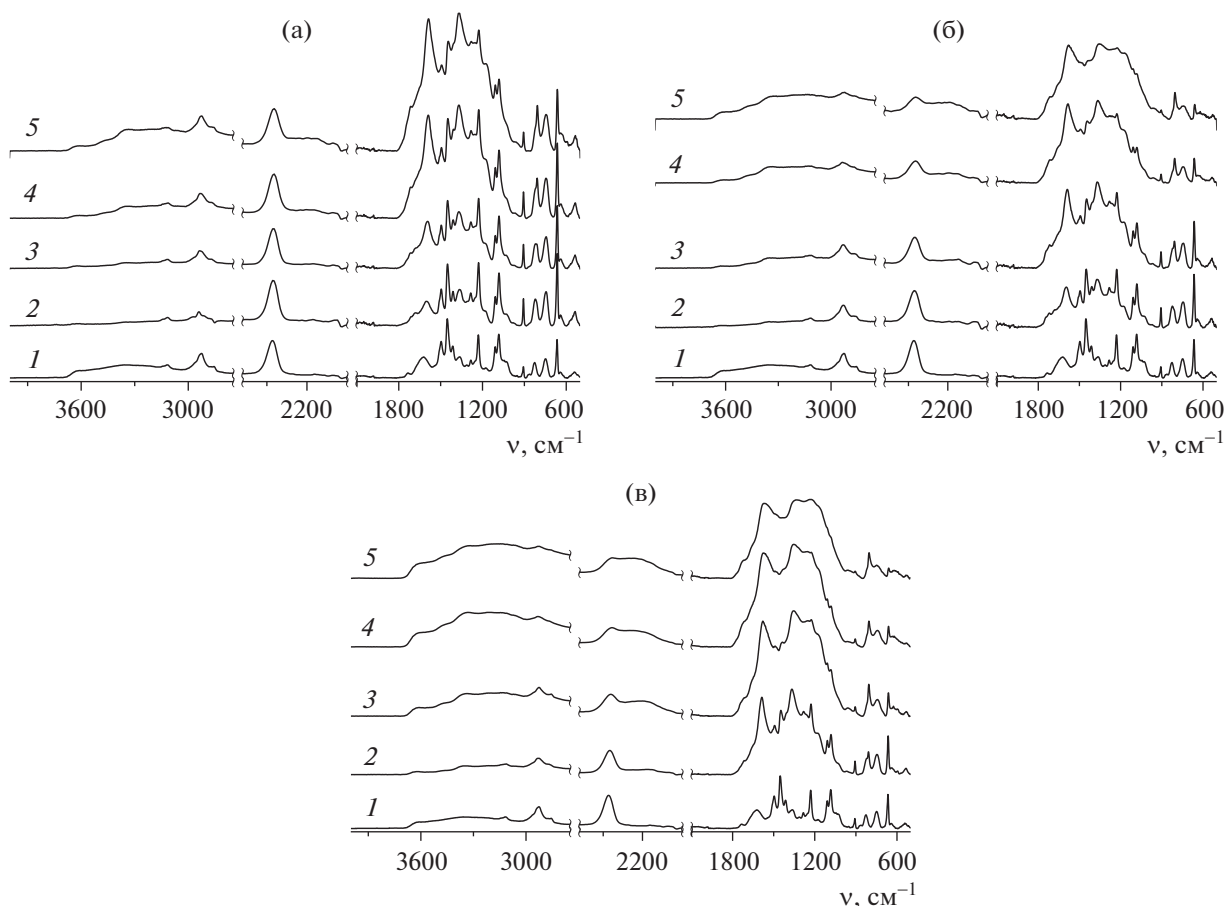


Рис. 13. Спектры ИК-НПВО пленок образца ВИМ-10, подвергнутых термоокислительной стабилизации при 200 (а), 225 (б) и 250°С (в) при разном времени выдержки: 0 (1), 30 (2), 60 (3), 120 (4), 240 мин (5) (а); 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4), 150 мин (5) (б); 0 (1), 10 (2), 40 (3), 80 (4), 120 мин (5) (в).

обработки (рис. 14а). Заметное количество нитрильных групп расходуется в ходе термоокислительной стабилизации уже при 180°С в отличие от термической обработки в аргоне. Скорость превращения нитрильных групп зависит как от температуры, так и от содержания ВИМ в сополимере. Конверсия групп $-C\equiv N$ снижается в ряду ВИМ-5 ~ ВИМ-10 > ВИМ-15 ~ ВИМ-20 > ВИМ-30 (рис. 14б–14г). При этом скорость превращения нитрильных групп под действием термоокислительной стабилизации в ПАН аналогична ВИМ-30. Для наглядности сравнение конверсии нитрильных групп в аргоне и на воздухе дано на рис. 15а. Видно, что ~10%-ное превращение групп CN достигается после 2.5 ч термообработки при 225°С в аргоне или через ~15 мин на воздухе. Последовательная термообработка в аргоне и на воздухе позволяет регулировать скорость превращения нитрильных групп в сополимерах АН–ВИМ в отличие от ПАН (рис. 15б).

Таким образом, скорость термостабилизации синтезированных сополимеров АН и ВИМ при заданной температуре может регулироваться газовой атмосферой. В инертной атмосфере (аргон) циклизация практически не происходит при температуре ниже 225°С. Окислительная стабилизация ускоряет формирование лестничной структуры. Полученные результаты могут быть положены в основу производства перерабатываемого в расплаве ПАН прекурсора. Предварительные эксперименты показывают образование волокна сополимера АН–ВИМ ($f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %) при плавлении в капиллярном реометре в отсутствие воздуха (рис. 16). Этот эксперимент соответствует подходу, описанному в работе [38], где сополимер АН и ВИМ, содержащий 18 мол. % ВИМ, подвергали формованию из расплава в реометре в атмосфере азота.

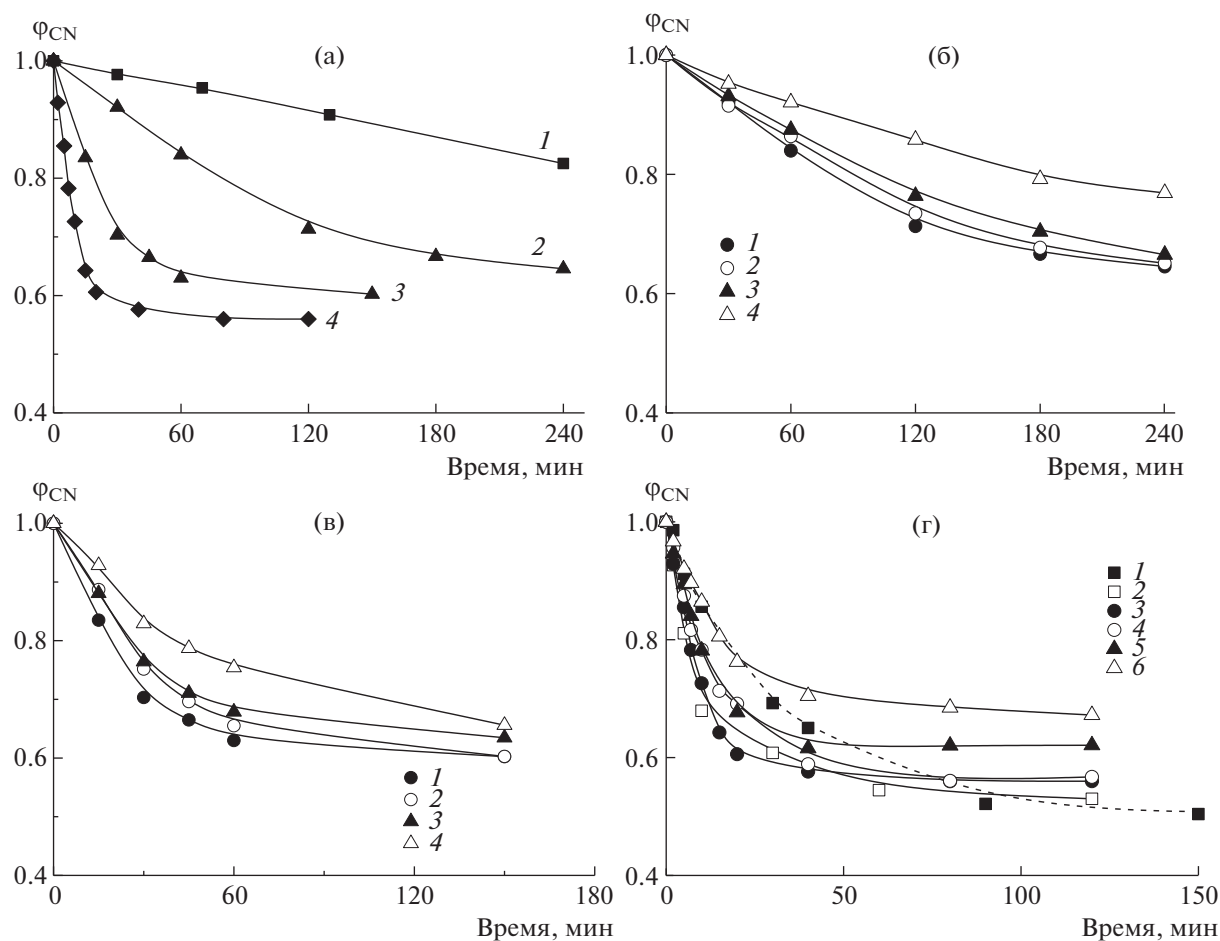


Рис. 14. Зависимости Φ_{CN} от времени термообработки пленок сополимера АН–ВИМ на воздухе. а: $f_{ВИМ} = 10$ мол. %, $T = 180$ (1), 200 (2), 225 (3) и 250°C (4); б: $T = 200^\circ\text{C}$, $f_{ВИМ} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3) и 30 мол. % (4); в: $T = 225^\circ\text{C}$, $f_{ВИМ} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3) и 30 мол. % (4); г) $T = 250^\circ\text{C}$, $f_{ВИМ} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 мол. % (6).

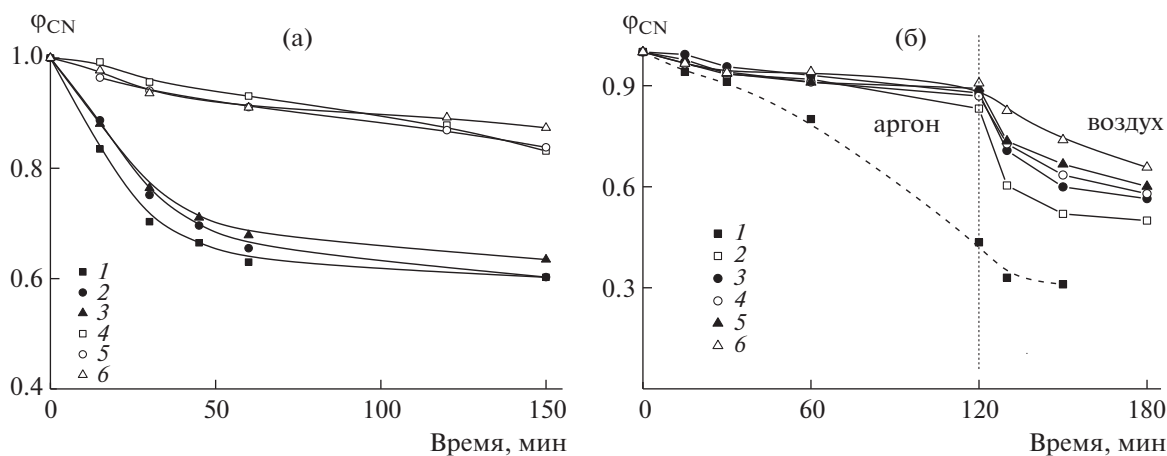


Рис. 15. Зависимости Φ_{CN} от времени термообработки при 225°C пленок сополимера АН–ВИМ. А – на воздухе (1–3) и в аргоне (4–6) при $f_{ВИМ} = 10$ (1, 4), 15 (2, 5) и 20 мол. % (3, 6); б: $f_{ВИМ} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 мол. % (6) в атмосфере аргона, затем на воздухе.

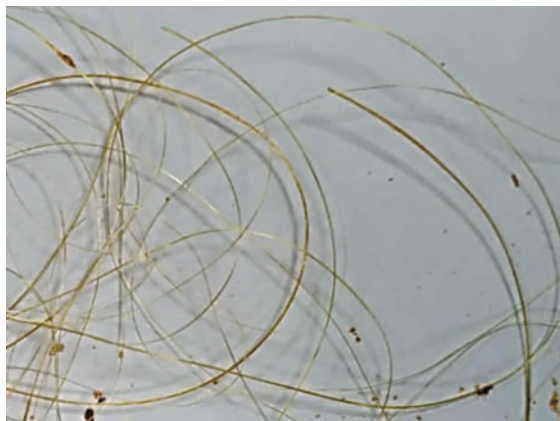


Рис. 16. Фотография сформованного из расплава волокна сополимера АН–ВИМ. $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших исследований показали, что 1-винилимидазол влияет на термическое поведение сополимеров акрилонитрила, синтезированных в ДМСО.

С учетом полученных значений констант сополимеризации можно считать, что ВИМ разрывает регулярную цепь ПАН, включаясь в нее единичными звеньями. Состав сополимера сохраняется постоянным на протяжении сополимеризации во всех исследованных системах. Это способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью, что позволяет аккуратно проследить влияние ВИМ на реакцию циклизации. В свою очередь механизм ОПЦ дополнительно обеспечивает низкую дисперсность сополимеров. Обнаружено, что молекулярно-массовое распределение в отличие от состава сополимера не оказывает заметного влияния на термическое поведение сополимеров акрилонитрила с 1-винилимидазолом.

В инертной атмосфере введение ВИМ в ПАН приводит к смещению экзотермических процессов, соответствующих реакции циклизации, в область более высоких температур. Увеличение содержания ВИМ в сополимере понижает интенсивность экзо-эффекта, как и в случае сополимеров АН–алкилакрилаты [64]. Кроме того, энергия активации циклизации для сополимеров АН–ВИМ и АН–алкилакрилаты одного состава одинакова. Таким образом, ВИМ можно рассматривать как инертный мономер, подобный алкилакрилатам. В отличие от алкилакрилатов конверсия нитрильных групп ниже для сополимеров АН–ВИМ. Мы предполагаем, что это связано с реакцией передачи цепи на имидазольное

кольцо, следствием которой будет появление малоактивного радикала, медленно реиницирующего реакцию циклизации.

При проведении циклизации в условиях термоокислительной стабилизации появляются новые дополнительные источники радикальных частиц за счет окислительных реакций. В результате происходит ускорение формирования лестничной структуры. Она формируется на $\sim 50^\circ\text{C}$ раньше, чем при термообработке в аргоне. Такое поведение резко отличается от сополимеров АН с алкилакрилатами [64]. Существенная разница в скоростях реакций циклизации в аргоне и на воздухе для сополимеров АН–ВИМ позволяет разработать новую стратегию получения плавких прекурсоров углеродного волокна. Эта стратегия должна быть основана на формировании расплава сополимеров в инертной атмосфере с последующей термоокислительной стабилизацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30108-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das T.K., Ghosh P., Das N.C. // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2019. V. 2. № 2. P. 214.
2. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. № 6. P. 493.
3. Huang X. // Materials. 2009. V. 2. № 4. P. 2369.
4. Burlyayev V.V., Burlyayeva E.V., Nikolaev A.I., Peshnev B.V. // Fine Chem. Technologies 2019. V. 14. № 1. P. 39.
5. Cai X., Zhang C., Zhang S., Fang Y., Zou D. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 6. P. 2444.
6. Dorey G. // J. Phys. D. 1987. V. 20. № 3. P. 245.

7. *Morgan P.* Carbon Fibers and their Composites. CRC Press, Taylor&Francis, 2005.
8. *Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. № 13. P. 2703.
9. Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers / Ed. by *D. Zhang*. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2014.
10. *Grassie N., McGuchan R.* // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 9. P. 1277.
11. *Rangarajan P., Yang J., Bhanu V., Godshall D., McGrath J., Wilkes G., Baird D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 1. P. 69.
12. *Godshall D., Rangarajan P., Baird D.G., Wilkes G.L., Bhanu V.A., McGrath J.E.* // Polymer. 2003. V. 44. № 15. P. 4221.
13. *Miller G.C., Yu J., Joseph R.M., Choudhury S.R., Mecham S.J., Baird D.G., Riffle J.S.* // Polymer. 2017. V. 126. P. 87.
14. *Lee J.H., Jin J.-U., Park S., Choi D., You N.-H., Chung Y., Yeo H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 71. P. 112.
15. *Udakhe J., Goud V.* // J. Text. Assoc. 2011. V. 71. № 5. P. 233.
16. *Naskar A.K., Walker R.A., Proulx S., Edie D.D., Ogale A.A.* // Carbon. 2005. V. 43. № 5. P. 1065.
17. *Penga W., Han N., Tang X., Liu H., Zhang X.* // Adv. Mater. Research. 2011. Art. 332.
18. *Han N., Zhang X., Yu W., Gao X.* // Macromol. Res. 2010. V. 18. № 11. P. 1060.
19. *Gao X., Han N., Zhang X., Yu W.* // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 21. P. 5877.
20. *Bhanu V.A., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., San-karpandian M., Godshall D., Glass T.E., Banthia A.K., Yang J., Wilkes G., Baird D., McGrath J.E.* // Polymer. 2002. V. 43. № 18. P. 4841.
21. *Rangarajan P., Yang J., Bhanu V., Godshall D., McGrath J., Wilkes G., Baird D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 69–83.
22. *Bhanu V.A., Wiles K.B., Banthia A.K., Mansuri A., San-karpandian M., Rangarajan P., Glass T.E., Baird D.G., Wilkes G.L., McGrath J.E.* // Polymer. 2002. V. 43. № 18. P. 4841.
23. *Rangarajan P., Bhanu V., Godshall D., Wilkes G., McGrath J., Baird D.* // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2699.
24. *Rwei S.-P., Way T.-F., Chiang W.-Y., Tseng J.-C.* // Textile Res J. 2017. V. 88. № 13. P. 1479.
25. *Lee J.H., Jin J.-U., Park S., Choi D., You N.-H., Chung Y., Ku B.-C., Yeo H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 71. P. 112.
26. *Chernikova E.V., Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 17.
27. *Bahrani S.H., Bajaj P., Sen K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 685.
28. *Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z., Liu B., Cao C., Zhang H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. Art. 40834.
29. *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
30. *Mailhot B., Gardette J.-L.* // Polym. Degrad. Stab. 1994. V. 44. P. 223.
31. *Moskowitz J.D., Wiggins J.S.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 125. P. 76.
32. *Paiva M.C., Kotasthane P., Edie D.D., Ogale A.A.* // Carbon. 2003. V. 41. № 7. P. 1399.
33. *Bullock R.E.* // Fiber Sci. Technol. 1974. V. 7. № 2. P. 157.
34. *Dietrich J., Hirt P., Herlinger H.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 5. P. 617.
35. *Badawy S.M., Dessouki A.M.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 41. № 107. P. 11273.
36. *Mukundan T., Bhanu V.A., Wiles K.B., Johnson H., Bortner M., Baird D.G., Naskar A.K., Ogale A.A., Edie D.D., McGrath J.E.* // Polymer. 2006. V. 47. № 11. P. 4163.
37. *Czech Z.* // Int. J. Adhesion Adhesives. 2007. V. 27. P. 195.
38. *Deng W., Lobovsky A., Iacono S.T., Wu T., Tomar N., Budy S.M., Long T., Hoffman W.P., Smith D.W.* // Polymer. 2011. V. 52. № 3. P. 622.
39. *Henrici-Olive G., Olive S.* // Adv. Polym. Sci. 1979. V. 32. P. 123.
40. *Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P.* // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1991. V. 31. P. 1.
41. *Han N., Li H., Li C., Zhang X., Li W., Wang D.* // Chem. J. Chinese Univ. 2015. V. 36. № 10. P. 2073.
42. *Mahmood S.F., Batchelor B.L., Jung M., Park K., Voit W.E., Novak B.M., Yang D.* // Carbon Lett. 2019. V. 29. № 6. P. 605.
43. *Im Y.M., Choi H.M., Nathanael A.J., Jeong M.H., Lee S.O., Yun S.N., Oh T.H.* // Fibers Polymers. 2020. V. 21. № 2. P. 376.
44. *Im Y.M., Nathanael A.J., Jung M.H., Lee S.O., Oh T.H.* // Fibers Polymers. 2022. V. 23. P. 321.
45. *Batchelor B.L., Mahmood S.F., Jung M., Shin H., Kulikov O.V., Voit W., Novak B.M., Yang D.J.* // Carbon. 2016. V. 98. P. 681.
46. *Cho D.W., Hong S.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 161. P. 191.
47. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
48. *Pekel N., Rzaev Z.M.O., Güven O.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1088.
49. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
50. *Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E.* // Carbon. 1988. V. 26. № 5. P. 671.
51. *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 8. P. 1415.

52. *Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
53. *Fineman M., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
54. *Hao J., Liu Y., Lu C.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 89.
55. *Hao J., An F., Lu C., Liu Y.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2019. V. 56. P. 1012.
56. *Bashir Z.* // Carbon. 1991. V. 29. P. 1081.
57. *Doremaele G.H.J., German A.L., Vries N.K., Velden G.P.M.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 19. P. 4206.
58. *Chapiro A.* // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. № 2. P. 88.
59. *Fan B., Wan J., McKay A.I., Qu Z., Thang S.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 5649.
60. *Chernikova E.V., Poteryaeva Z.A., Belyaev S.S., Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Kostina Yu.V., Cherevan A.S., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7–8. P. 391.
61. *Chernikova E.V., Golubev V.B., Filippov A.N., Garina E.S.* // Polymer Science C. 2015. V. 57. № 1. P. 94.
62. *Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A.* // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. № 8. P. 1421.
63. *Bayramgil N.P.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 8. P. 1504.
64. *Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // Polym. Int. 2021. Art. 6286.
65. *Xue T.J., McKinney A., Wilkie C.A.* // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 58. № 1–2. P. 193.
66. *Wangxi Z., Jie L., Gang W.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2805.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ**

УДК 541(24+64):543.42

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО
И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ФОТОХРОМИЗМА В ПОЛИЛАКТИДНЫХ СЛОЯХ****© 2022 г. С. С. Голубков^{a,*}, О. В. Баранов^a, В. В. Истратов^a,
Т. М. Валова^b, В. А. Барачевский^{b,c}**^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия*^b *Центр фотохимии Федерального научного центра “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук 119421 Москва ул. Новаторов, 7А, Россия*^c *Межведомственный центр аналитических исследований по физике, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук
119333 Москва Вавилова, 44, Россия***e-mail: GolSerg97@yandex.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 01.03.2022 г.

Синтезированы линейные и разветвленные полилактиды и на их основе с использованием нитрозамещенного индолинового спиропирана получены фотохромные полимерные покрытия. С помощью спектрально-кинетических экспериментов показано, что данные покрытия могут проявлять как положительный, так и отрицательный фотохромизм. Характер фотохромизма определяется содержанием разветвленного полилактида.

DOI: 10.31857/S2308113922200025

ВВЕДЕНИЕ

Фотохромизм органических соединений остается одним из инновационных направлений развития современной фотохимии [1]. Усилия ученых, работающих в области фотохромизма, направлены на синтез новых фотохромных соединений, систем и материалов на их основе, проявляющих как положительный фотохромизм (обратимое фотоокрашивание веществ), так и отрицательный (обратимое фотообесцвечивание веществ). Большинство работ посвящено изучению систем с положительным фотохромизмом, хотя системы с отрицательным фотохромизмом не только расширяют функциональные возможности фотохромизма, но и могут обладать высоким ресурсом работы. Это обусловлено тем, что, в отличие от систем с положительным фотохромизмом для осуществления фотохромных превращений используется не высокоэнергетическое УФ-излучение, а низкочастотное видимое излучение.

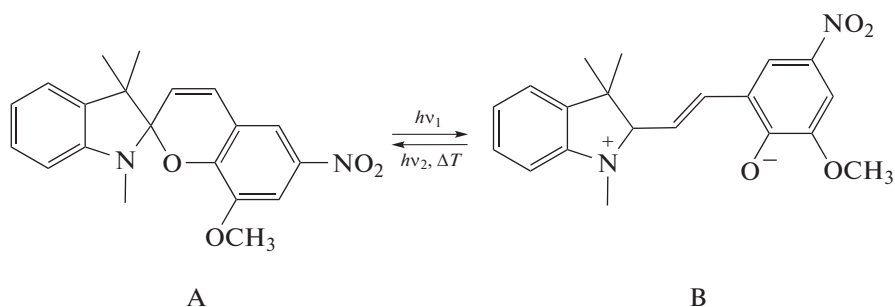
Анализ результатов исследований, выполненных ранее в области отрицательного фотохромизма органических соединений [2, 3], показывает, что данное направление еще не получило должного развития. Большинство опубликованных работ посвящено изучению в растворах отрица-

тельного фотохромизма спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов), основанного на смещении равновесия между циклической и мероцианиновой форм в сторону последней [4–12]. Это достигается в основном за счет изменения полярности и кислотности растворителей, а также комплексообразования молекул спиросоединений с ионами металлов. В ряде случаев увеличению концентрации мероцианиновой формы в исходном состоянии способствует структура фотохромных соединений и природа заместителей [13–18].

В настоящей работе впервые показана возможность получения фотохромных материалов с положительным и отрицательным фотохромизмом с использованием нитрозамещенного спиропирана путем изменения концентрации разветвленного полилактида в слое линейного полилактида.

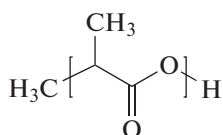
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотохромного соединения использовали спиропиран, проявляющий в обычных условиях положительный фотохромизм [19]:

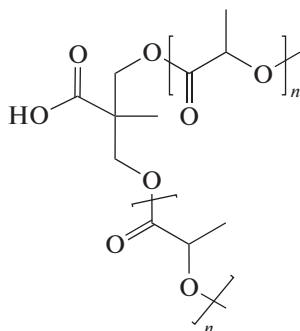


Исходная бесцветная форма А под действием УФ-света испытывает диссоциацию связи $\text{C}-\text{O}$ в пирановом фрагменте и последующую темную *цис-транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы В. Возвращение в исходное состояние А осуществляется либо спонтанно, либо при облучении видимым светом, поглощаемым мероцианиновой формой В. Скорость реакции темного обесцвечивания возрастает при нагревании фотохромной системы.

Образцы изготовленных фотохромных полимерных пленок представляют собой покрытия, отлитые из линейного полилактида



без и в присутствии разветвленного полилактида



с добавлением фотохромного спиропирана (1.5 мас. %). Содержание разветвленного полилактида в покрытиях изменялось от 0 до 100 мас. %.

Образцы фотохромных покрытий изготавливали следующим образом: растворы линейного и разветвленного полилактида (20 мас. %) в хлористом метиле смешивали для достижения необходимых пропорций (10, 20, 30% и т.д. содержания разветвленного полимера в полимерной матрице). Далее в раствор смеси полимеров вводили фотохромный краситель в виде раствора в хлористом метиле (3 мас. % от массы полимеров). Из полученных растворов методом полива делали фотохромные пленки на предметных стеклах. Об-

разцы высушивали при комнатной температуре в течение 1 суток в темном месте.

Спектрально-кинетические исследования образцов изготовленных фотохромных полимерных пленок проводили с использованием спектрофотометра "Ocean Optics USB2000" и кинетической установки, созданной на его основе.

Зависимость спектрально-кинетических характеристик образцов фотохромных пленок от температуры изучали используя спектрофотометр "Cary 50 bio" ("Varian") с термоячейкой "Peltier", обеспечивающей спектральные измерения при 25, 40, 50 и 60°C. Для исследования полимерные фотохромные покрытия фиксировали на кварцевом стекле размером 1.3 × 4.5 см. Измерения проводили в темноте на одном и том же образце для всех заданных режимов температуры.

Фотохромные превращения осуществляли под действием излучения ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-8 фирмы "Hamamatsu". Для фотоокрашивания пленок использовали светофильтр УФС-1, выделяющий УФ-свет из излучения осветителя, а для фотообесцвечивания – светофильтр ЖС-12, пропускающий только излучение видимого спектрального диапазона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено фотоиндуцированное и спонтанное изменение спектров поглощения фотохромного спиропирана в пленке линейного полилактида. В исходном спектре поглощения циклической формы спиропирана наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 385 нм и малоинтенсивная полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 590 нм (рис. 1, кривая 1; табл. 1). Под действием УФ-излучения интенсивность полосы поглощения в видимой области при 590 нм резко возрастает (рис. 1, кривая 2; табл. 1), а после отключения света снижается вследствие темновой релаксации фотоиндуцированного мероцианинового изомера В в исходную циклическую форму А (рис. 1, кривые 3–6).

Введение разветвленного полилактида в слой линейного полилактида приводит к гипсохром-

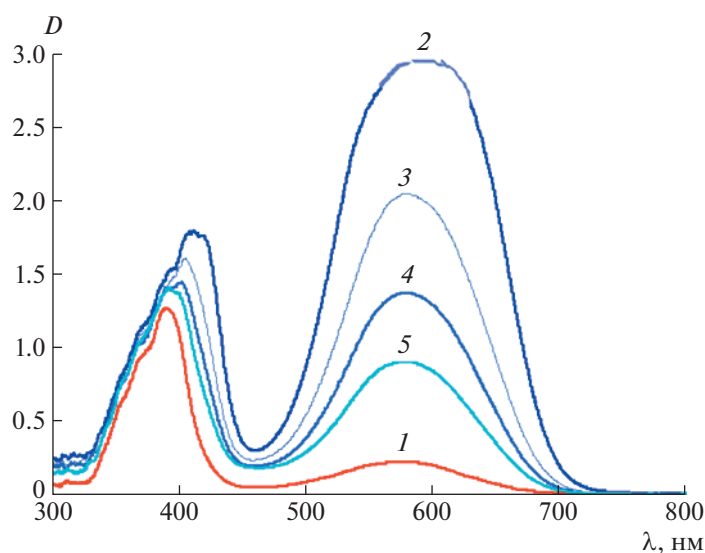


Рис. 1. Спектры поглощения полимерного образца 1 (по табл. 1) до (1) и после облучения через светофильтр УФС 1 (2), а также после темновой релаксации (3, 4) и через 4 дня (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ному сдвигу полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы В, достигающему с увеличением концентрации разветвленного полилактида 20 нм (табл. 1). При этом обнаружи-

вается зависимость константы скорости темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы В спиропирана от концентрации разветвленного полилактида в полимерном слое.

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства фотохромных пленок с положительным фотохромизмом

Образец	Содержание разветвленного полилактида в смеси с линейным, %	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм	$\Delta D_B^{\text{фот}}$	A	$k_{\text{об}}, \text{с}^{-1}$
1	0	375	0.87	590	2.8	$A_1 = 0.64$	$k_1 = 0.31 \times 10^{-2}$
		385	0.88			$A_2 = 1.16$	$k_2 = 0.34 \times 10^{-3}$
		590	0.06				
2	10	370	0.69	580	1.9	$A_1 = 0.42$	$k_1 = 0.36 \times 10^{-2}$
		560	0.12			$A_2 = 0.68$	$k_2 = 0.31 \times 10^{-3}$
3	20	390	1.26	570	2.2	$A_1 = 0.53$	$k_1 = 0.40 \times 10^{-2}$
		560	0.64			$A_2 = 0.91$	$k_2 = 0.38 \times 10^{-3}$
4	30	390	1.17	570	2.1	$A_1 = 0.37$	$k_1 = 0.25 \times 10^{-2}$
		560	0.64			$A_2 = 0.86$	$k_2 = 0.15 \times 10^{-3}$
5	40	390	1.20	570	1.8	$A_1 = 0.25$	$k_1 = 0.27 \times 10^{-2}$
		560	0.72			$A_2 = 0.80$	$k_2 = 0.15 \times 10^{-3}$

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длина волны максимумов полос поглощения исходной формы А и фотоиндуцированной формы В (в видимой области спектра) спиропирана; $D_A^{\text{макс}}$ и $\Delta D_B^{\text{фот}}$ – оптическая плотность в максимуме полос поглощения исходной формы А спиропирана и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы спиропирана в видимой области спектра соответственно; A – предэкспоненциальный фактор; $k_{\text{об}}$ – константа темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы В спиропирана.

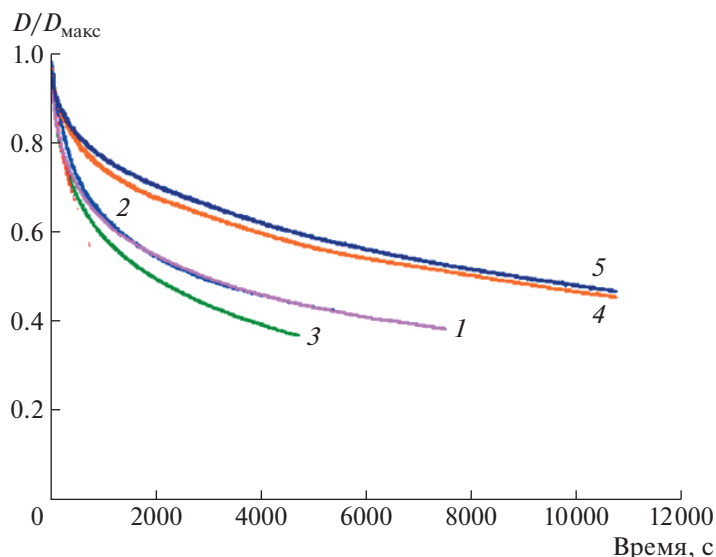


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые темновой релаксации спиропирана в полимерных покрытиях линейного полилактида с содержанием разветвленного полилактида 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40% (5).

При содержании разветвленного полилактида в количестве 10 мас. % кинетика темновой релаксации практически не изменяется (рис. 2, кривые 1 и 2; табл. 1). При повышении концентрации разветвленного полилактида до 20 мас. % скорость темновой релаксации возрастает (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2; табл. 1). В фотохромных пленках с концентрацией разветвленного полилактида 30 и 40 мас. % скорость темнового обесцвечивания формы В резко падает (ср. кривые 1, 4 и 5 на рис. 2; табл. 1).

Выявленная зависимость скорости темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы В спиропирана от содержания разветвленного полилактида в полимерном слое линейного полилактида обусловлена тем, что разветвленный полилактид содержит гидроксильные группы, которые взаимодействуют с фенолятным кислородом фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана посредством водородных связей, образуя протонные комплексы:

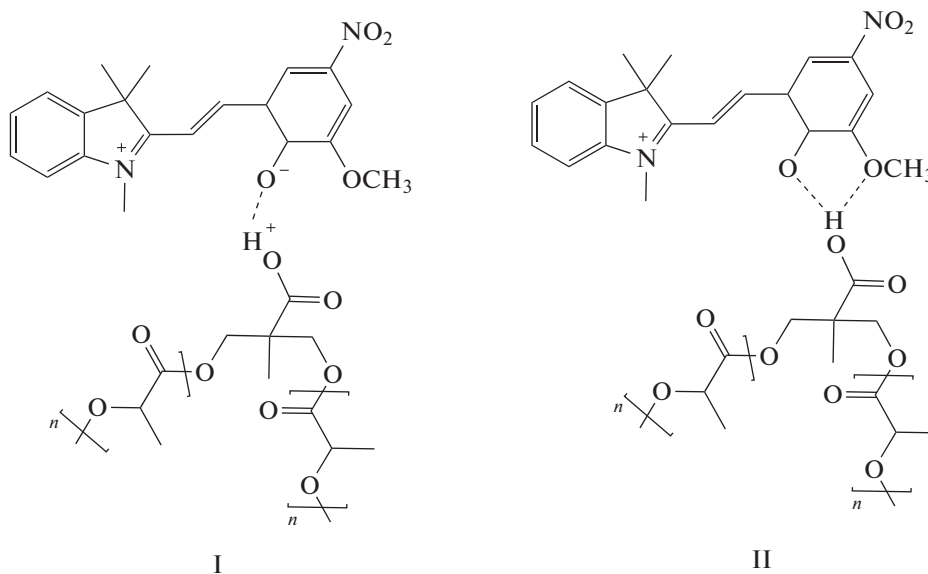


Таблица 2. Спектрально-кинетические свойства фотохромных полимерных пленок с отрицательным фотохромизмом

Образец	Содержание разветвленного полилактида в смеси с линейным, %	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\Delta D_B^{\text{макс}}$	$\tau_{1/2}$, с	$k_{\text{ок}}$, с ⁻¹
1	10	390	1.13			
		555	0.50	-0.37	~18240	7.93×10^{-5}
2	30	390	1.34			
		555	0.91	-0.78	~16000	9.46×10^{-5}
3	50	390	1.31			
		555	0.99	-0.86	~11350	8.35×10^{-5}
4	100	405	1.46			
		555	1.58	-1.55	~14500	6.36×10^{-5}

Примечание. $\tau_{1/2}$ — изменение оптической плотности на половину в процессе темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана; $k_{\text{ок}}$ — константа темнового процесса релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана.

Наблюдаемое увеличение скорости термической релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана при концентрации разветвленного полилактида 20 мас. % можно объяснить тем, что большинство фотохромных молекул не участвует в образовании водородной связи с молекулами полимера. Введение разветвленного полилактида приводит к увеличению свободного молекулярного объема в полимерной матрице и, следовательно, к ускорению реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы спиропирана по сравнению с фотохромным покрытием на основе линейного полилактида. Увеличение концентрации в слое разветвленного полилактида способствует образованию большого количества протонированных молекул, которые характеризуются замедленной скоростью обесцвечивания.

Все исследованные фотохромные полимерные слои, как следует из представленных экспериментальных данных, проявляют положительный фотохромизм за счет обратимого образования протонных комплексов типа I. При этом обращает на себя внимание увеличение интенсивности полосы поглощения мероцианиновой формы В спиропирана с максимумом при 560 нм до облучения УФ-светом при повышении содержания разветвленного полилактида в фотохромном покрытии (табл. 1 и 2). Интенсивность полосы по-

глощения возрастает с временем хранения фотохромных пленок в темноте, о чем свидетельствует разница между данными, представленными в табл. 1 и 2, измеренными с разницей в один месяц. Наиболее интенсивная окраска полимерных слоев наблюдается в пленках разветвленного полилактида (табл. 2). Это обусловлено смещением равновесия от циклической к открытой форме спиропирана за счет, как мы предполагаем, образования аддуктов типа II. В связи с этим было исследовано влияние видимого излучения на окрашенные фотохромные покрытия.

Спектральные изменения, представленные на рис. 3 и в табл. 2, свидетельствуют о том, что такие покрытия обратимо обесцвечиваются под действием видимого излучения, т.е. проявляют отрицательный фотохромизм. При этом скорость спонтанного темнового окрашивания оказалась низкой и практически не зависящей от концентрации таких протонных комплексов по сравнению с термической релаксацией протонных комплексов типа I (табл. 2). Кроме того, темновое окрашивание с образованием протонных комплексов II подчиняется моноэкспоненциальной зависимости и характеризуется одной константой темновой релаксации (табл. 2). Отличие от ранее полученных результатов с двухэкспоненциальной кинетикой в системе с положительным фотохромизмом можно объяснить тем, что тем-

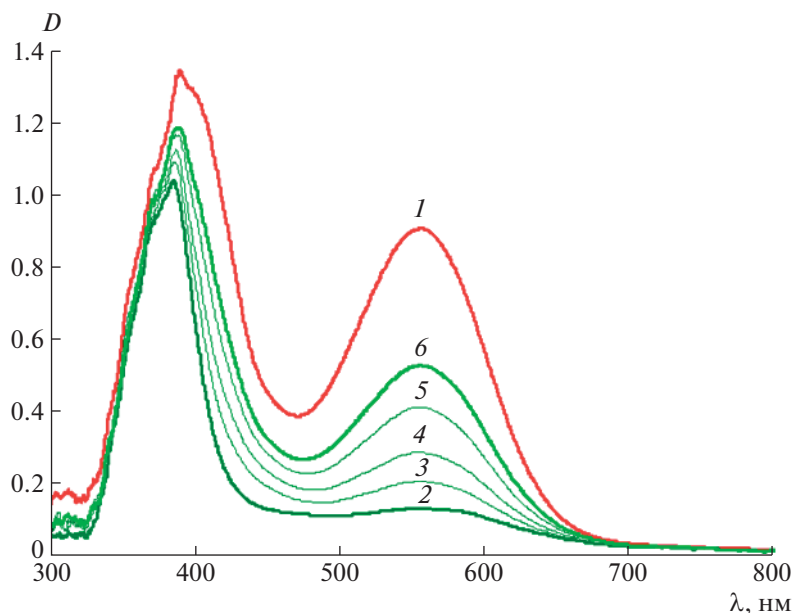


Рис. 3. Спектры поглощения полимерного образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом до (1) и после (2) облучения видимым светом, а также в процессе темновой релаксации (3–6). Пояснения в тексте.

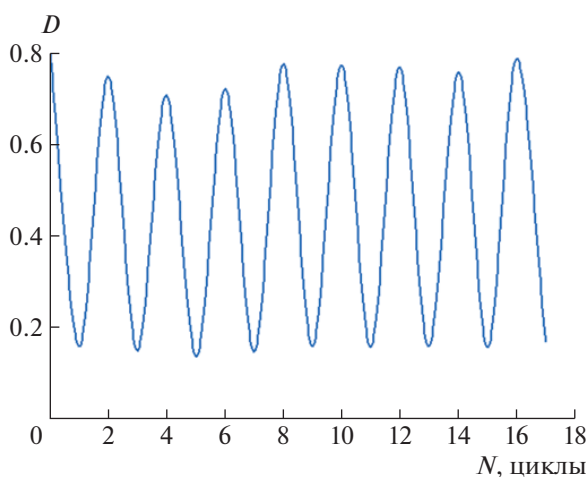


Рис. 4. Кинетика фотообесцвечивания видимым светом и темнового окрашивания в течение 10 мин при 50°C спиро-пирана в полимерном слое, содержащем 30 мас. % разветвленного полилактида, с регистрацией на длине волны 560 нм.

новые превращения фотоиндуцированной циклической формы спиропирана в исходную мероцианиновую форму в случае системы с отрицательным фотохромизмом происходят в условиях большого свободного молекулярного объема, создаваемого исходной мероцианиновой формой.

Эти фотохромные слои характеризуются высокой циклическостью фотохромных превращений (рис. 4).

В связи с низкой скоростью темнового образования комплексов II была исследована температурная зависимость скорости темновой релаксации (рис. 5). Установлено, что при повышении температуры фотохромного слоя от 25 до 60°C константа скорости возрастает на три порядка. Для образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом она увеличивалась с 0.90×10^{-5} до $1.15 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

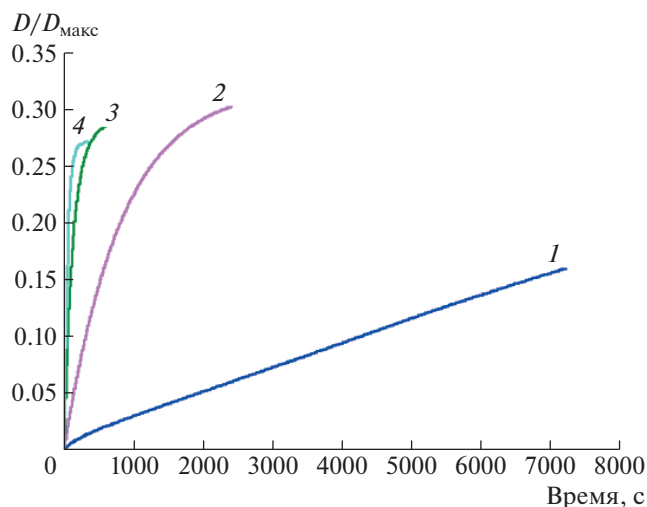


Рис. 5. Нормированные кинетические кривые темнового окрашивания полимерного образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом при 25 (1), 40 (2), 50 (3), 60°C (4) и регистрации на длине волны 560 нм.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что полилактиды могут быть использованы для получения фотохромных покрытий как с положительным, так и с отрицательным фотохромизмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы линейные и разветвленные полилактиды. На их основе с использованием нитрозамещенного индолинового спиропирана получены фотохромные полимерные покрытия. В результате спектрально-кинетического исследования их свойств установлено, что слои могут проявлять положительный фотохромизм при малых концентрациях разветвленного полилактида (менее 20 мас. %) и отрицательный фотохромизм – при его концентрациях 30–40 мас. %. Для слоев, содержащих 20 мас. % разветвленного полилактида обнаружено ускорение процесса темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана за счет увеличения свободного молекулярного объема.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по программе ПРАН № 14 (в части синтеза полилактидов, получения и характеристики образцов фотохромных покрытий) и по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академией наук

(в части исследования фотохромных превращений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by H. Tian, J. Zhang. Weinheim; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
2. Barachevsky V.A. // Rev. J. Chem. 2017. V. 7. P. 334.
3. Aiken S., Edgar R.J.L., Gabbutt C.D., Heron B.M., Hobson P.A. // Dyes Pigments. 2018. V. 149. P. 92.
4. Sakai K., Imaizumi Y., Oguchi Y., Sakai H., Abe M. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 9283.
5. Suzuki T., Lin F.-T., Priyadashy S., Weber S. // Chem. Commun. 1998. № 24. P. 2685.
6. Ciardelli F., Fabbri D., Pieroni O., Fissi A. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3470.
7. Tanaka M., Ikeda T., Xu Q., Ando H., Shibutan Y., Nakamura M., Shibutani Y., Nakamura M.H., Sakamoto M., Yajima S., Kimura K. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 2223.
8. Nakano S., Miyasaka A., Nohira H. // Chem. Lett. 1993. V. 20. P. 13.
9. Djaparidze K.G. Spirochromeny (Spirochromenes), Tbilisi: Mezniereba, 1979.
10. Shimizu I., Kokado H., Inoue E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 1726.
11. Kang H., Lee Y.-S., Kim E., Kang Y., Kim D.W., Lee C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 406. P. 169.
12. Zhou J., Li Y., Tang Y., Zhou F., Song X., Li E. // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 90. P. 117.

13. *McArdle C.B., Blair H., Barraud A., Ruandel-Texier A.* // *Thin Solid Films*. 1983. V. 99. P. 181.
14. *Minami M., Taguchi N.N.* // *Chem. Lett.* 1996. № 6. P. 429.
15. *Namba K., Suzuki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975. V. 48. P. 1323.
16. *Keum S.-R., Ma S.-Y., Lin H.-W., Han T.-H., Choi K.-H.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. P. 2983.
17. *Inoue E., Kokado H., Shimizu J., Kobayashi H., Takahashi Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. V. 45. P. 1951.
18. *Keum S.-R., Roh S.-J., Kim S.-E., Lee S.-H., Cho C.-H., Kim S.-H., Koh K.-N.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. V. 27. P. 187.
19. *Golubkov S.S., Baranov O.V., Valova T.M., Barachevskii V.A., Gerwald A.Yu.* // *Polymer Science B.* 2021. V. 63. № 1. P. 63.

УДК 541.64:547.96

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АНТИПРОТЕИНАЗНЫЙ ГЕМОСОРБЕНТ

© 2022 г. И. Л. Валув^{а,*}, Л. В. Ванчугова^а, И. В. Обыденнова^а, Л. И. Валув^а^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: ivaluev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Сополимеризацией акриламида, акриловой кислоты и N,N'-метиленабисакриламида с макромономером ингибитора протеиназ овомукоида, синтезирован гемосорбент для селективного удаления из крови активированных протеолитических ферментов. Изучена зависимость времени свертывания крови в объеме гемосорбента от его состава и строения и оценена способность гемосорбента сорбировать α -химотрипсин из плазмы крови человека. Показано, что введение звеньев акриловой кислоты в состав гемосорбента приводит к повышению его тромборезистентности и сорбционной способности, а также упрощает технологию получения гемосорбента.

DOI: 10.31857/S2308113922020073

Гемосорбция – это метод детоксикации организма, основанный на удалении из крови пациента токсичных веществ эндогенной и экзогенной природы при перфузии цельной крови через специальный сорбент. К гемосорбентам, непосредственно контактирующим с кровью, предъявляются достаточно жесткие требования, главными из которых являются избирательность сорбции, высокая поглощающая способность и совместимость с кровью. Они не должны сорбировать или травмировать жизненно важные компоненты крови, включая ее форменные элементы, белки и ферменты, изменять электролитный баланс, компоненты свертывающей системы, артериальное давление и другие медико-биологические показатели [1–3].

Большинству из этих требований в значительной степени отвечает созданный в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук биоспецифический гемосорбент “Овосорб”, выпуск которого был налажен на предприятии “Белмедпрепараты” (Белоруссия) (ТУ 42-2-640-91). Гемосорбент представляет собой полиакриламидный гидрогель, в котором иммобилизован овомукоид из белка яиц утки – гликопротеин с M 31000, способный ингибировать сериновые протеиназы, образуя с ними неактивные комплексы с константами диссоциации порядка 10^{-8} моль/л [4].

Селективно удаляя из крови только активированные формы протеиназ, “Овосорб” в отличие от угольных гемосорбентов и сорбентов на основе ионообменных смол не обладает свойством не-

специфической сорбции ингибиторов протеиназ и других индивидуальных белков плазмы, что приводит к нормализации метаболических процессов поддержания гомеостаза в целом. Уникальные свойства гемосорбента обеспечивают его клиническое применение и до настоящего времени его используют для лечения гнойного перитонита, сепсиса, ожоговой и лучевой болезни, бронхиальной астмы, печеночной и почечной недостаточности и других заболеваний, сопровождающихся активацией протеолиза и ферментной интоксикацией организма [5–7]. В последние годы “Овосорб” нашел еще одно применение в качестве носителя белковых препаратов, защищающего их от гидролитического действия пищеварительных ферментов при пероральном введении [8–10].

Изучение особенностей применения гемосорбента в клиниках, наряду с безусловно положительными клиническими результатами, выявило необходимость решения ряда задач и в первую очередь усовершенствования технологии его получения, а также повышения емкости и тромборезистентности гемосорбента.

Изучение возможности решения этих задач и является основной целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриламид, акриловую кислоту, N,N'-метиленабисакриламид, персульфат аммония, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (“Serva”, Германия), сывороточный альбумин,

гепарин, α -химотрипсин (“Sigma”, США), овомукоид из белка утиных яиц (“Белмедпрепараты”, Беларусь), толуидиновый синий (“ДиаМ”, Россия).

Для получения макромомера овомукоида 500 мг овомукоида растворяли в 100 мл 0.5 М раствора бикарбоната аммония (рН 8.0), раствор охлаждали до 0–5°C, добавляли 0.05 мл хлорангидрида акриловой кислоты и перемешивали в течение 30 мин. Макромономер гепарина синтезировали по аналогичной методике.

Для получения гемосорбента в 100 мл бикарбонатного буфера (рН 8.0) растворяли 10.0 г акриламида или смеси акриламида и предварительно нейтрализованной бикарбонатом натрия акриловой кислоты, 1.0 г N,N'-метиленбисакриламида, 1.2 г макромомера овомукоида или его смеси с макромономером гепарина. К полученному раствору добавляли катализатор — 0.08 г персульфата аммония и 0.08 мл N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. Раствор вакуумировали при 10–12 мм рт.ст. и выдерживали при комнатной температуре (18–21°C) в течение 60 мин. Полученный гидрогель измельчали продавливанием через сито с диаметром пор 5 мм, промывали восьмикратным количеством дистиллированной воды, а затем воду замещали раствором соляной кислоты (рН 2.5). При этом гидрогель коллапсировал, существенно уменьшая объем и выделяя в раствор присутствующие в нем примеси. Процедуру замены воды на раствор соляной кислоты повторяли 2 раза в течение 8 часов, а затем гемосорбент промывали проточной дистиллированной водой до содержания акриламида в гидрогеле менее 0.01 мг на 1.0 г полимера. Для определения содержания в гидрогеле незаполимеризовавшегося акриламида, 1.0 г набухшего в воде гидрогеля заливали 50 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 48 ч. Концентрацию акриламида измеряли спектрофотометрически на приборе “Hitachi-3410” (Япония) при длине волны 220 нм, используя предварительно построенную калибровочную прямую.

Содержание звеньев акриловой кислоты в гемосорбенте оценивали титрованием карбоксильных групп гидроокисью калия. Количество иммобилизованных в гидрогеле овомукоида и гепарина оценивали по разнице между их исходной концентрацией и концентрацией в промывных водах. Овомукоид определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм, а гепарин после его реакции с толуидиновым синим — при длине волны 500 нм [11]. Степень набухания гидрогелей оценивали гравиметрически и рассчитывали по формуле $S_r = m_1/m_2 - 1$, где m_1 и m_2 — масса равновесно набухшего и лиофильно высушенного гидрогеля соответственно.

Для изучения проницаемости к 2 мл геля, набухшего в 0.5 М бикарбонате аммония (рН 8.0) добавляли 4 мл раствора сывороточного альбуми-

на в том же буфере. Смесь оставляли при 4°C до установления постоянного значения оптической плотности раствора белка при 280 нм (обычно не более 48 ч). Концентрацию белка в исходном растворе и после его инкубации с гелем оценивали с помощью калибровочной зависимости. Учитывая соотношения объемов используемых фаз, рассчитывали количество пор, доступных для белка, принимая за 100% количество пор, доступных для воды.

Для определения времени свертывания крови в стеклянной пробирке 2.0 г гемосорбента инкубировали с 5.0 мл крови и измеряли время образования сгустка крови.

Для изучения емкости гемосорбента его помещали в колонку объемом 25 мл и через колонку пропускали плазму крови человека, содержащую 1.1 мг α -химотрипсина в 1 мл, до полного насыщения сорбента. Количество сорбированного фермента определяли путем смывания его с колонки водным раствором с рН 1.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения гемосорбента “Овосорб” включает сополимеризацию акриламида с ненасыщенным производным овомукоида и N,N'-метиленбисакриламидом и последующее промывание получаемого гидрогеля апиrogenной водой в течение полутора–двух суток. Столь длительное промывание гидрогеля, которое и является лимитирующей стадией всего процесса, обусловлено необходимостью удаления из гидрогеля крайне токсичного акриламида, способного поражать нервную систему, печень и почки [12, 13]. Остаточная концентрация акриламида должна быть менее 0.01 мг на 1.0 г полимера (ТУ 42-2-640-91).

Сокращение времени промывки может быть достигнуто приданием гидрогелю рН-чувствительности и проведением процесса промывания по типу промывание–отжим. Для этого в процессе полимеризации часть акриламида замещали акриловой кислотой. При нейтральных значениях рН карбоксильные группы звеньев акриловой кислоты (pK_a 4.8) ионизованы, что способствует увеличению объема набухшего гидрогеля из-за их взаимного отталкивания. При замене воды на раствор соляной кислоты (рН 2.0–2.5), подавляющей диссоциацию карбоксильных групп, существенно уменьшался объем гидрогеля (своеобразный “химический отжим”). Двукратное повторение этой процедуры и последующее промывание гидрогеля проточной дистиллированной водой снижало время достижения приемлемой концентрации акриламида в сорбенте (0.008 мг/г) до 15–18 ч.

При изучении свойств синтезированных сорбентов неожиданно было обнаружено, что введе-

Таблица 1. Свойства синтезированных гемосорбентов

Содержание акриловой кислоты, % (± 0.8)	Степень набухания, г воды/г сухого полимера (± 0.8)	Содержание иммобилизованного овомукоида, мг/г сорбента (± 0.3)	Эффективность сорбции, мг фермента/мг иммобилизованного овомукоида (± 0.4)	Количество пор, не доступных для молекул СА, ($\pm 0.4\%$)	Время свертывания крови, мин
0	10.3	8.8	0.34	22	8–9
4.3	12.1	7.6	0.38	28	8–9
8.7	13.4	7.2	0.42	32	10–11
13.6	14.2	7.4	0.47	44	12–13
28.4	17.3	6.9	0.52	42	13–14

ние в состав гидрогеля звеньев акриловой кислоты приводит к повышению емкости сорбентов по α -химотрипсину (табл. 1). Молекула овомукоида имеет один антихимотриптический центр, поэтому максимально достижимое значение сорбции составляет 0.7 мг α -химотрипсина с M 22 000 на 1 мг иммобилизованного овомукоида с M 31 000. В промышленно выпускаемом гемосорбенте эта величина равна 0.34 мг фермента/мг иммобилизованного овомукоида, т.е. только половина молекул овомукоида доступны для взаимодействия с ферментом, а вторая половина недоступна и локализована в стенках, разделяющих поры гидрогеля. Модификация гемосорбента акриловой кислотой почти в полтора раза увеличивает эффективность использования иммобилизованного овомукоида. Поскольку нет оснований предполагать, что сама модификация гидрогеля изменяет элементарный акт взаимодействия активного центра овомукоида с ферментом, скорее всего, причина данного явления заключается в структурных изменениях гидрогеля, формируемого с участием отрицательно заряженного мономера, приводящих к увеличению количества доступных для взаимодействия с ферментом молекул иммобилизованного овомукоида. При этом определяющим является не степень набухания гидрогеля, т.е. общее количество пор, а величина их поверхности.

Действительно, изменение степени набухания гемосорбентов путем полимеризации акриламида в отсутствие акриловой кислоты, но в присутствии различных количеств сшивающего агента не приводило к заметному изменению их емкостей. Так, эффективность иммобилизованного овомукоида в таких сорбентах со степенями набухания 10.3, 17.6 и 25.1 практически была постоянной и составляла 0.34 ± 0.04 , 0.36 ± 0.04 и 0.40 ± 0.04 мг фермента/мг иммобилизованного овомукоида. При использовании акриловой кислоты в процессе образования гидрогеля изменялось распределение пор гидрогеля по размерам: повы-

шалось количество мелких пор, на поверхности которых и происходит взаимодействие фермента с ингибитором. Так, например, при увеличении количества мелких пор, не доступных, например, для молекул сывороточного альбумина, гидродинамический диаметр которых равен 7 нм, с 22 до 42% емкость гемосорбента повышалась с 0.34 до 0.52 мг фермента/мг иммобилизованного овомукоида.

Введение в состав гидрогеля звеньев акриловой кислоты, карбоксильные группы которой ионизованы при физиологическом значении pH, как и ожидалось [14], позволило несколько повысить троборезистентность гемосорбента. Время свертывания крови в объеме гемосорбента в статических условиях контакта увеличивалось с 8–9 до 13–14 мин, что достаточно позитивно, учитывая то, что в динамическом режиме процесса гемосорбции время контакта с гемосорбентом определенного объема крови, равного объему колонки, составляет несколько минут.

Обычно для предотвращения свертывания крови при контакте с гемосорбентом пациенту перед операцией в кровь вводят антикоагулянт — гепарин в количестве 0.5–1.0 мг на кг массы с последующей его нейтрализацией протаминсульфатом. Особенность процедуры гепаринизации крови заключается в том, что даже небольшой избыток гепарина может вызывать кровотечение и поэтому необходимо добиваться строго сбалансированной антикоагуляции, чтобы, с одной стороны, предупредить тромбоэмболические осложнения, а с другой стороны, избежать геморрагических осложнений [15].

Очевидно, что гораздо более перспективным является предложенный в работе [16] способ химического связывания гепарина с гемосорбентом, который заключается в сополимеризации макромономера гепарина с акриламидом, сшивающим агентом и макромономером овомукоида. Время свертывания крови в объеме получаемого сорбента составляло 23–24 мин при содержании

гепарина в сорбенте 0.15%. Близкий результат был получен и при использовании макромономера гепарина в процессе получения сорбента на основе акриламида и акриловой кислоты. Время свертывания крови составляло 22–23 мин при содержании связанного гепарина 0.19%, что должно значительно минимизировать количество вводимого в кровь пациента антикоагулянта и предотвращать возможные кровотечения. При этом гепарин проявлял свою антикоагуляционную активность исключительно в объеме гемосорбента и не выделялся в кровь. Концентрация свободного гепарина в крови после ее контакта с гемосорбентом не превышала 5 мкг/мл – минимальное значение, определяемое спектрофотометрическим методом после реакции гепарина с толуидиновым синим [11].

Таким образом, модификация гемосорбента “Овосорб” введением в его состав звеньев акриловой кислоты позволяет повысить сорбционную способность иммобилизованного овомукоида и его тромборезистентность, а также существенно упростить технологию получения гемосорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kawasaki T.* // Blood Purif. 2018. V. 46. № 2. P. 136.
2. *Ankawi G., Xie Y., Yang B., Xie Y., Xie P.* // Blood Purif. 2019. V. 48. № 3. P. 196.
3. *House A.A., Ronco C., House A.A.* // Blood Purif. 2008. V. 26. № 1. P. 30.
4. *Шульгин М.Н., Валуева Т.А., Кестере А.Я., Мосолов В.В.* // Биохимия. 1981. Т. 46. № 3. С. 473.
5. *Plate N.A., Valuev L.I., Valueva T.A., Chupov V.V.* // Biomaterials. 1993. V. 14. № 1. P. 51.
6. *Plate N.A., Kirkovsky V.V., Antiperovich O.F., Nicolaichik V.V., Valueva T.A., Sinilo S.B., Moin V.M., Lobacheva G.A.* // Biomaterials. 1994. V. 15. № 4. P. 285.
7. *Kirkovsky V.V., Antiperovich O.F., Valueva T.A., Moin V.M., Lobacheva G.A., Berezkina O.G.* // Biomaterials. 1994. V. 15. № 5. P. 334.
8. *Платэ Н.А., Валуев Л.И., Старосельцева Л.К., Валуева Т.А., Ванчугова Л.В., Ульянова М.В., Валуев И.А., Сытов Г.А., Аметов А.С., Княжев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1876.
9. *Валуев И.Л., Валуев Л.И., Сытов Г.А.* // Прикл. биохимия микробиол. 1996. Т. 32. № 4. С. 371.
10. *Валуев И.Л., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 1. С. 57.
11. *Smith P.K., Mallia A.K., Hermanson G.T.* // Anal Biochem. 1980. V. 109. № 2. P. 466.
12. *Linhardt R.J., Claude S.* // J. Med. Chem. 2003. V. 46. № 6. P. 2551.
13. *Paulsson B., Granath F., Grawe J., Ehrenberg L., Tornqvist M.* // Cancirogenesis. 2001. V. 22. № 5. P. 917.
14. *Srinivasan S., Sawyer P.N.* // J. Macromolec. Sci., Chem. 1970 V. 4. № 4. P. 545.
15. *Harter K., Levine M., Henderson S.O.* // West J Emerg Med. 2015. V. 16. № 1. P. 11.
16. *Валуев И.Л., Ванчугова Л.В., Обыденнова И.В., Валуев Л.И.* // Прикл. биохимия микробиол. 2019. Т. 55. № 1. С. 34.

НЕКРОЛОГ

**Евгений Шмерович Финкельштейн
(1937–2022)**

DOI: 10.31857/S2308113922800014



20 февраля 2022 года на 85 году ушёл из жизни выдающийся российский ученый-химик, доктор химических наук, профессор, лауреат премии им. С.В. Лебедева РАН (2001), заслуженный деятель науки РФ (2001), главный научный сотрудник ИНХС РАН Евгений Шмерович Финкельштейн. Е.Ш. Финкельштейн – специалист мирового уровня в области химии кремнийорганических соединений, метатезиса олефинов, синтеза и полимеризации напряжённых карбоциклов и гетероциклов, соавтор технологии получения нового высокоэффективного компонента ракетного горючего, автор более 300 публикаций и патентов, соавтор трех монографий.

Евгений Шмерович родился 23 апреля 1937 г. в Москве в семье заведующего лабораторией, доцента Московского нефтяного института Ш.З. Финкельштейна – одного из авторов промышленного процесса получения карбоксиметилцеллюлозы в СССР, реализованного на Наманганском заводе искусственного волокна (Узбекистан). После окончания школы, избрав специальность отца, поступил в Московский нефтяной институт. Получив диплом инженера-технолога, в 1959 г. начал работать в Институте нефтехимического син-

теза (ИНХС) АН СССР сначала старшим лаборантом, затем инженером, а с 1964 г. младшим научным сотрудником лаборатории нефтехимии, заведующим которой был директор института член-корреспондент АН СССР Н.С. Наметкин. С самого начала Е.Ш. Финкельштейн был вовлечен в исследования кремнийуглеродных гетероциклов – новой увлекательной тематики, активно развиваемой в ИНХС под руководством д.х.н. В.М. Вдовина. Это было время успешных исследований в химии кремнийорганических соединений, где ученые СССР занимали лидирующие позиции. Работая над кандидатской диссертацией, Евгений Шмерович создал простые методы синтеза и изучил свойства представителей двух новых классов кремнийуглеродных гетероциклов – производных силаиндана и силатетралина, содержащих пяти- и шестичленные гетероциклы. Была обнаружена реакция твердофазной циклоаскрывающей полимеризации диметилсилаиндана, протекающая по ион-радикальному механизму с образованием высококристаллического гетероцепного полимера. В 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию “Синтез и некоторые свойства производных силаиндана и силатетралина”. Уже в ранних работах было заметно стремление

Е.Ш. Финкельштейна к проведению фундаментальных исследований от синтеза мономеров до получения полимерных структур с подробным изучением свойств веществ и механизмов реакций. Дальнейшие исследования продемонстрировали большие синтетические возможности кремнийсодержащих соединений по сравнению с углеродными аналогами. Особенный интерес представляли напряженные ненасыщенные соединения ряда циклобутана, где наглядно заметны различия в поведении углеродных и кремний-углеродных циклов. В конце 60-х и начале 70-х гг. в ИНХС начались исследования только что открытой реакции метатезиса олефинов. Дискуссии вызывал механизм удивительной реакции, протекающей с разрывом двойных связей при комнатной температуре, поэтому любые данные об особенностях поведения разнообразных ненасыщенных соединений в олефиновом метатезисе были предметом пристального внимания. Для Евгения Шмеровича интересно было вовлечь в олефиновый метатезис циклобутановые структуры с эндо- и экзо-циклическими двойными связями. В результате ему впервые удалось провести реакцию олефинового метатезиса с соединениями, содержащими трех- и четырехчленные циклы, за счет чего были получены уникальные мономеры и олигомеры с циклобутановым кольцом в мономерном звене. В 1995 г. Евгений Шмерович совместно с польским профессором Б. Марчинецем описал на примере диалкилдиаллилсиланов реакцию метатезисной полимеризации ациклических диенов конденсационного типа (АДМЕТ) еще до того, как она стала классической. Евгений Шмерович очень гордился тем, что ее схема появилась на обложке книги "Progress in Organosilicon Chemistry". Результатом большого цикла работ по синтезу и исследованию свойств циклобутанов было создание стратегии получения разнообразных напряженных структур с различным числом циклобутановых колец с использованием несложных в синтетическом отношении подходов. На основе этих исследований совместно с Новокуйбышевским филиалом Всероссийского НИИ органического синтеза (работы возглавлял Б.С. Стрельчик – ученик Евгения Шмеровича) была создана технология получения высокоэффективного компонента горючего. В 1978 г. Евгений Шмерович был награжден нагрудным знаком "Отличник нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР". В 1989 г. он защитил докторскую диссертацию "Химия ненасыщенных и арилсодержащих углеводородов ряда циклобутана". С 1988 по 2015 г. возглавлял лабораторию кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС РАН. В это время Евгений Шмерович с сотрудниками лаборатории Е. Б. Портных, М.Л. Грингольц, Н.В. Ушаковым, В.И. Быковым

уже активно вели исследования по синтезу и вовлечению кремнийзамещенных норборненов в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла и аддитивную (винильную) сополимеризацию. Стимулом к этим работам послужили достижения ИНХС в разработке полимеров для мембранного газоразделения, а именно, получение поливинилтриметилсилана, в котором триметилсилильная группа удивительным образом увеличивает газопроницаемость полимеров, зачастую мало изменяя селективность газоразделения. Идея использовать кремнийзамещенные норборнены для макромолекулярного дизайна полимерных материалов оказалась очень плодотворной и позволила синтезировать ряд полимеров с уникальными свойствами. Их перспективность заключается в простоте синтеза норборненового каркаса по реакции Дильса–Альдера, позволяющей вводить в молекулу практически любые заместители, в том числе кремнийсодержащие. Наличие кремнийсодержащего заместителя в свою очередь позволяет легко менять группы у атома кремния, осуществляя полимеризацию с его участием. В 2001 г. Евгений Шмерович совместно с коллегами по ИНХС К.Л. Маковецким и И.А. Орешкиным был удостоен премии им. С. В. Лебедева за цикл работ "Метатезисная и аддитивная полимеризация циклоолефинов". Позднее стало ясно, что это только начало пути к интересным фундаментальным и практически значимым результатам. Исследования Е.Ш. Финкельштейна по олефиновой метатезисной полимеризации были высоко оценены мировым научным сообществом. В 1995–2008 гг. каждые два года проводились международные школы-конференции по олефиновому метатезису, на которые приглашались ученые, известные своими выдающимися результатами в этой области. Россию непременно представляла школа проф. Финкельштейна, а его лекции вызывали живой интерес коллег. Евгений Шмерович высоко оценивал вручение в 2005 году Нобелевской премии "За развитие метода метатезиса в органическом синтезе" знакомым ему американским ученым Роберту Граббсу и Ричарду Шроку совместно с французом Ивом Шавеном.

Последние достижения Евгения Шмеровича, совместная работа с его учениками и коллегами – докторами наук М.В. Бермешевым, В.И. Быковым, М.Л. Грингольц и молодыми кандидатами наук Д.А. Алентьевым, Б.А. Булгаковым, Ю.В. Роган, А.В. Сыромолотовым и П.П. Чапалой – это стратегия создания широкого круга элементоорганических полимеров. В ее рамках был создан новый класс мономеров, содержащих норборненовый фрагмент и элементоорганические группы, существенно влияющие на реакционную способность. Впервые была проведена и подробно исследована новая для химии элементоорганических соединений стереоспецифическая реакция

[2+2+2]-циклоприсоединения кремний- и германийорганических алкенов и алкинов к квадрициклану с получением новых Si- и Ge-содержащих трициклононов, в которых фрагменты циклобутана/циклобутена расположены исключительно в экзо-положении относительно норборненовой части молекулы, что обеспечивает их высокую активность в полимеризации. Синтез этих мономеров включал комбинацию легко реализуемых стадий на основе селективных реакций циклоприсоединения, гидросилилирования/гидрогермирования, гидрометаллирования и т.д. с использованием доступного нефтехимического сырья. В результате были созданы оригинальные подходы к синтезу многочисленных новых производных норборнена и трициклонона, несущих Si-, Ge-, F-, N- и O-содержащие заместители, определяющие направления их полимеризации и наличие важных в прикладном отношении физико-химических свойств. Было продемонстрировано влияние типа, количества и пространственного расположения элементоорганических и гетероатомных групп на активность норборненов и трициклононов в циклораскрывающей реакции олефинового метатезиса, а также в аддитивной полимеризации. Были разработаны пути постмодификации боковой цепи аддитивных и основной цепи метатезисных полимеров, в том числе с помощью малоизученной межцепной реакции макромолекулярного кросс-метатезиса. Возможность синтеза полимеров с изменяемым строением мономерного звена и основной цепи открывает широкие перспективы для исследования закономерностей структуры полимера — свойства. Практическая ценность разработанной стратегии получения Si-, Ge-, F-содержащих полинорборненов была успешно продемонстрирована при направленном синтезе функциональ-

ных материалов с заданными свойствами: высокой прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью, значительной адгезией, выдающимися газоразделительными свойствами по отношению к лёгким углеводородам. Был создан новый класс высокопроницаемых полимеров — аддитивные элементоорганические полинорборнены. Получены метатезисные силоксан-замещенные полимеры с уникальной для таких полимеров селективностью и контролируемой растворимостью, что позволяет разделять легкие углеводороды. Результаты лишь данного цикла работ опубликованы более, чем в 100 статьях в отечественных и зарубежных журналах, в том числе высокорейтинговых. В 2017 г. в издательстве Wiley вышла книга “Membrane materials for gas and vapor separation: synthesis and application of silicon-containing polymers” под редакцией Е.Ш. Финкельштейна и Ю.П. Ямпольского.

Евгений Шмерович был прекрасным Учителем, под его руководством защищены 3 докторские и 10 кандидатских диссертаций. Он до последних дней сохранял активный интерес и инициативу в проводимых научных исследованиях. Замечательный друг и товарищ, человек широкого кругозора, прекрасно разбиравшийся в живописи, литературе, страстный букинист и коллекционер, готовый всегда оказать реальную поддержку во всех начинаниях.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения” выражают искренние соболезнования семье и коллегам Евгения Шмеровича Финкельштейна в связи с невосполнимой утратой. Все, кому довелось знать Евгения Шмеровича лично, вспоминают о нем с большим уважением, скорбят и выражают соболезнование его семье.