
СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 4, серия Б, 2021

СИНТЕЗ

Строение продуктов совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана по данным ЯМР-спектроскопии

*Н. С. Бредов, Нгуен Ван Туан, Д. С. Зайцева, В. В. Киреев,
М. В. Горлов, И. Б. Сокольская, В. А. Поляков*

213

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Олигомерные силсесквиоксаны с 3-аминопропильными группами

*Н. С. Бредов, Нгуен Ван Туан, Д. С. Зайцева, В. В. Киреев,
М. В. Горлов, И. Б. Сокольская, В. А. Поляков*

223

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Особенности термоокислительной деструкции композиций на основе эпоксидного олигомера с термопластичными наполнителями

Л. С. Шибряева, И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер, П. А. Повернов

231

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтез полиэфир-графт-метилметакрилата на макроинициаторе с латеральными сульфонилхлоридными группами методом радикальной полимеризации с переносом атома

*Т. К. Мелешко, А. Б. Разина, Н. Н. Богорад, М. П. Курлыкин,
А. В. Кашина, И. В. Гофман, А. В. Теньковцев, А. В. Якиманский*

251

Электрохимическая полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты на стеклогуглероде и активированной графитовой фольге

*В. В. Абалыева, Н. Н. Дремова, Е. Н. Кабачков, О. Н. Ефимов,
Ю. В. Баскакова, Г. П. Карпачева*

258

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Структура гидрогелей и активность иммобилизованных в них белков

*И. Л. Валуев, Л. В. Ванчугова, М. Ю. Горшкова,
Н. А. Сивов, Л. И. Валуев*

271

УДК 541.64:543.422.23:547.1'128

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО ДАННЫМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. Н. С. Бредов^{a,*}, Нгуен Ван Туан^a, Д. С. Зайцева^a, В. В. Киреев^a,
М. В. Горлов^a, И. Б. Сокольская^b, В. А. Поляков^a

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

^b Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

*e-mail: koljabs@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 04.05.2021 г.

При совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана по данным спектроскопии ЯМР на ядрах водорода, кремния и углерода наряду с основным процессом образования олигомерных силсесквиоксанов протекают побочные реакции присоединения аминных групп к метакриловым (реакция Михаэля), а также частичного гидролиза и переэтерификации сложноэфирных связей. В зависимости от соотношения исходных алкоксисиланов олигомеры растворимы в воде (избыток 3-аминопропилтриэтоксисилана) или в органических растворителях (избыток 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана). Смешанные олигомеры способны к гелеобразованию при нормальной температуре, при этом продолжительность процесса увеличивается, а содержание гель-фракции уменьшается с повышением в составе молекул олигомеров доли звеньев 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана.

DOI: 10.31857/S2308113921040045

Несмотря на большое число публикаций по синтезу и применению функциональных олигосилсесквиоксанов на основе продуктов гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9), имеется мало работ по его совместной поликонденсации с другими функциональными алкоксисиланами [1–5].

Гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и метилтриметоксисилана в присутствии водного раствора гидроксида аммония получены поли(аминопропил/метил)силсесквиоксановые частицы, обладающие сильной адсорбционной способностью по отношению к ионам Cu(II) и Pb(II) [6]. Некоторые особенности совместной гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 и фенилтриметоксисилана представлены в работах [7, 8].

Для синтеза олигосилсесквиоксанов с различными функциональными группами представляет интерес совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174). Аминогруппы в получен-

ном продукте со гидролиза можно модифицировать или использовать его для модификации полимерных композиций на основе акрилатов.

Строение и состав метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на основе А-174, синтезированных гидролитической и ацидогидролитической поликонденсацией, представлены в работах [9–15].

Гидролитическая поликонденсация А-174 осуществляется, как правило, в среде полярных растворителей в присутствии основных (КОН) или кислотных катализаторов (CH₃COOH, HCl, HF), а также добавок некоторых солей (ZnCl₂, KF, NH₄F) [9–11]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны содержат, по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF с дериватизацией, широкий набор соединений циклолинейного и двуязыевого строения с $M_w = 900–5000$ [11].

Аналогичного строения олигосилсесквиоксаны с $M_w = (1–4) \times 10^3$ были синтезированы ацидогидролитической поликонденсацией А-174 под

действием уксусной кислоты [12]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны с полностью и частично конденсированной структурой получены ацидогидролитической поликонденсацией А-174 и в среде метакриловых мономеров [13–15].

При согидролизе А-174 с тетраэтоксисиланом или тетраметоксисиланом в растворе низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов (HCl, HNO₃) с последующей полимеризацией метакриловых групп образуются органо-неорганические покрытия с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками [16, 17].

В работах [12, 18] ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 с фенилтриметоксисиланом, метилфенилдиметоксисиланом или диметилдиэтоксисиланом были получены соответствующие смешанные олигомерные силсесквиоксаны или силсесквиоксан-силоксаны с $M_w = (2–20) \times 10^3$.

Некоторые аспекты совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлены авторами работ [19, 20], где отмечено протекание реакции *aza*-присоединения по Михаэлю между amino- и метакриловой группами. В то время как в работе [21] установлено, что в акрилат-метакрилатных смесях указанное взаимодействие происходит selectively только по акриловым группам. Водорастворимые силсесквиоксаны, функционализированные метакриловыми и аминогруппами, синтезированы взаимодействием аминоэтиленаминопропилтриметоксисилана с глицидилметакрилатом (мольное соотношение 1 : 2) и последующей гидролитической конденсацией [22]; в этой работе протекание реакции двойных связей метакриловых групп с вторичными аминами отмечено не было.

Вместе с тем, взаимодействием акрилоксиалкилметакрилатов с АГМ-9 по Михаэлю получены соответствующие диметакрилатсодержащие триэтоксисиланы с третичным аминным фрагментом [23, 24]. Гидролитическая поликонденсация таких мономеров приводит к образованию метакрилатсодержащих силсесквиоксановых олигомеров с низкой вязкостью и совместимостью с (мет)акриловыми композициями.

При совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлялось необходимым установить вероятные побочные реакции и возможность образования растворимых олигосилсесквиоксанов. С этой целью в настоящей работе методом ЯМР-спектроскопии на ядрах водорода, кремния и углерода исследованы строение и состав продуктов совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174. Для подтверждения протекания реакции Михаэля была изучена гид-

ролитическая гомоконденсация только АГМ-9 в присутствии метилметакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Метакрилоксипропилтриметоксисилан – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, температура кипения $T_{кип} = 190^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.432$) использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃), м.д.: –43.5 (с). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), м.д.: 0.49 (т, –CH₂–Si), 1.55 (м, –CH₂CH₂CH₂–), 1.75 (с, CH₃C), 3.35 (с, CH₃O–), 3.88 (т, –CH₂O–), 5.30 и 5.85 (два синглета, C=CH₂).

3-Аминопропилтриэтоксисилан – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, температура плавления $T_{плав} = -70^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 217^\circ\text{C}$, плотность $\rho = 0.946$ г/мл) дополнительной очистке не подвергали. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), м.д.: 0.49 (т, –CH₂–Si), 1.40 (м, –CH₂CH₂CH₂–), 1.75 (с, –CH₂CH₂CH₂NH₂), 3.65 (с, CH₃CH₂O–), 1.08 (т, CH₃CH₂O–).

Триэтиламин (ТЭА) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{кип} = 89.5^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 0.728$) применяли без дополнительной очистки.

Метилметакрилат (ММА) – продукт фирмы “Acros Organics” (содержание основного вещества 99%, $T_{кип} = 101^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.943$, $n_D^{20} = 1.4146$).

Гидролитическую сополиконденсацию 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана при их мольных соотношениях 5 : 1–1 : 5 (табл. 1) проводили по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, последовательно приливали расчетное количество АГМ-9 и А-174 в 96%-ном этаноле, количество которого обеспечивало мольное соотношение вода : силан = 6 : 1, ТЭА (1 мол.% от массы силанов), после чего перемешивали реакционную смесь при температуре 80–85°C в течение 10–20 ч.

По окончании процесса отгоняли в вакууме растворитель и летучие продукты, остаток сушили в вакууме при температуре меньше 50°C. Получали прозрачные высоковязкие масла или стеклообразные продукты с выходом более 90%.

Спектры ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ЯМР ²⁹Si снимали на приборе “Bruker AMX-360” при 25°C в растворе в CDCl₃ или D₂O.

Таблица 1. Степень завершенности гидролитической сополиконденсации А-174 и АГМ-9 в этаноле при различных мольных соотношениях и продолжительности процесса 10 ч

Опыт, №	Мольное соотношение А-174 : АГМ-9	Степень завершенности реакции*, %	Растворимость**	
			в CHCl ₃	в воде
0	0 : 1	72	—	+
1	1 : 5	74	—	+
2	1 : 3	77	—	+
3	1 : 1	84	—	—
4	3 : 1	95	+	—
5	3 : 1	96	+	—
6	4 : 1	93	+	—
7	5 : 1	91	+	—
8	7 : 1	92	+	—
9	7 : 1	93	+	—

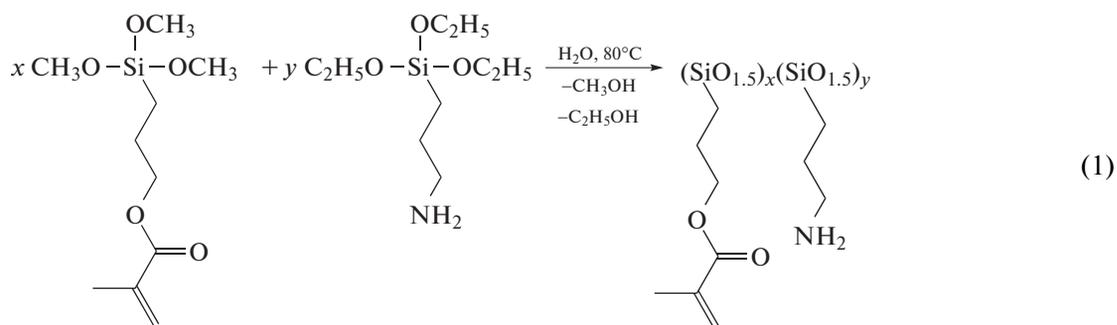
Примечание. В опытах 5, 6 и 9 продолжительность процесса составляла 20 ч.

*По содержанию остаточных алкоксигрупп и силанольных групп, определяемых методом ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si.

**Обозначения “+” – растворим, “—” – нерастворим.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическая сополиконденсация А-174 и АГМ-9 проводилась в этаноле по следующей схеме:



Необходимо отметить, что совместная гидролитическая поликонденсация указанных алкоксисиланов в диапазоне мольных соотношений А-174 : АГМ-9 = от 5 : 1 до 1 : 7 в толуоле, этилацетате, тетрагидрофуране, диоксане, ацетоне приводит к образованию нерастворимых продуктов с пространственной трехмерной структурой.

В среде этанола растворимость образующихся продуктов зависит от мольного соотношения А-174 : АГМ-9 (табл. 1): в воде растворяются продукты, синтезированные в избытке аминопропилалкоксисилана, а в органических растворителях – при избытке метакрилатсодержащего А-174.

Незначительное изменение степени завершенности реакции при увеличении продолжительности процесса с 10 до 20 ч (опыты 4, 5, 8, 9) указывает на то, что основные стадии гидролитической поликонденсации (гидролиз алкоксигрупп и силанольная конденсация) заканчиваются при 80–85°C за 10 ч.

В спектре ЯМР ¹H продукта опыта 4 таблицы (рис. 1) сохраняются сигналы связанного с метакриловой группой триметиленового фрагмента: δ_H = 0.6 (а), 1.7 (б) и 4.1 м.д. (в). Сигналы с δ_H = 5.5 (г) и 6.0 (д) соответствуют протонам двойной связи, при этом интенсивность последних в

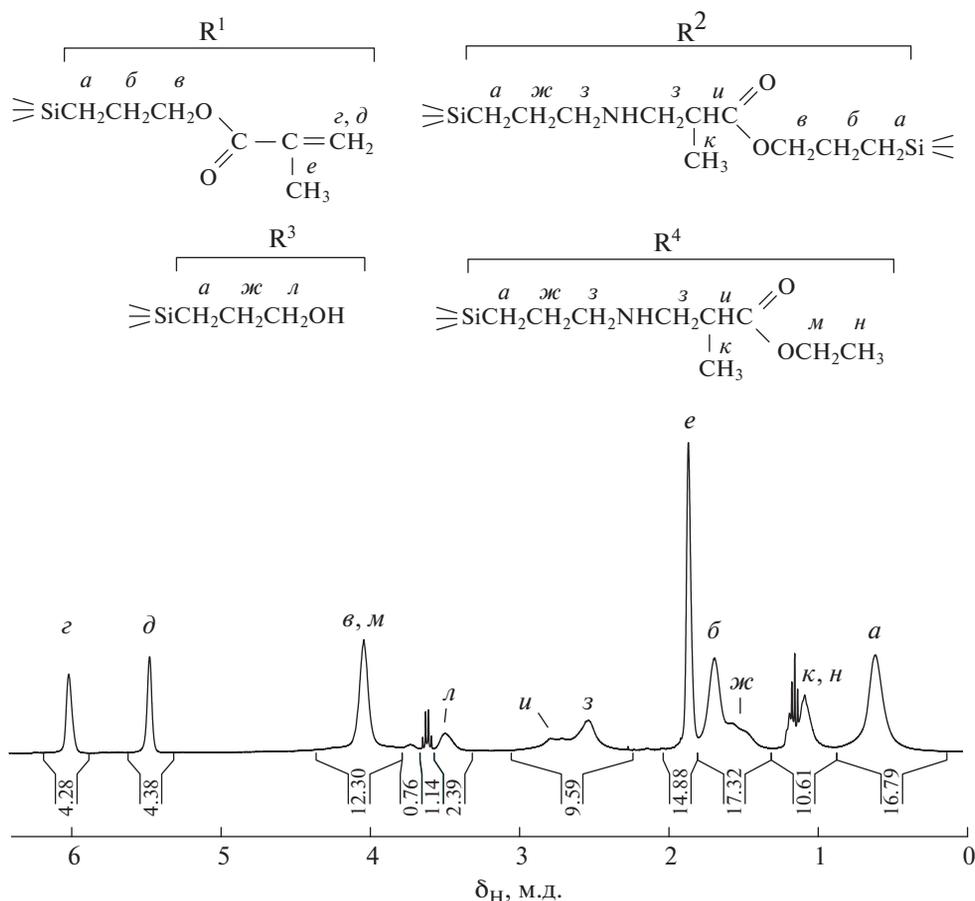
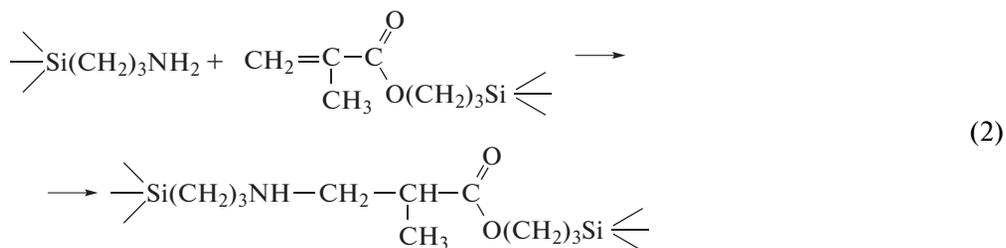


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H продукта, полученного гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 1 : 3 в течение 10 ч.

1.4 раза ниже рассчитанной по отношению площади пиков $v/(z + d)$.

Вместе с тем, на спектре появляется ряд дополнительных сигналов ($\delta_{\text{H}} = 1.15, 2.50, 2.60$ и другие), которых не должно быть для продукта ре-

акции по схеме (1). Это указывает на протекание при согидролизе исходных силанов побочных превращений; одним из таковых может быть реакция Михаэля – присоединение аминопропильной группы к двойной связи метакриловой группы:



Для подтверждения этого превращения была осуществлена гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле в присутствии 3-кратного мольного избытка метилметакрилата. И в этом случае гидролиз этоксисилановых групп протекает полностью: в спектре ЯМР ^1H продукта гидролитической поликонденсации (рис. 2б) отсут-

ствуют сигналы протонов метиленовых протонов связи $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ при $\delta_{\text{H}} = 3.7$ м.д.

Сигнал $\delta_{\text{H}} = 3.6$ м.д. (рис. 2б) отвечает метокси-группам в карбоксилатном фрагменте, в то время как сигналов протонов при двойной связи метакриловой группы не наблюдается. Это ука-

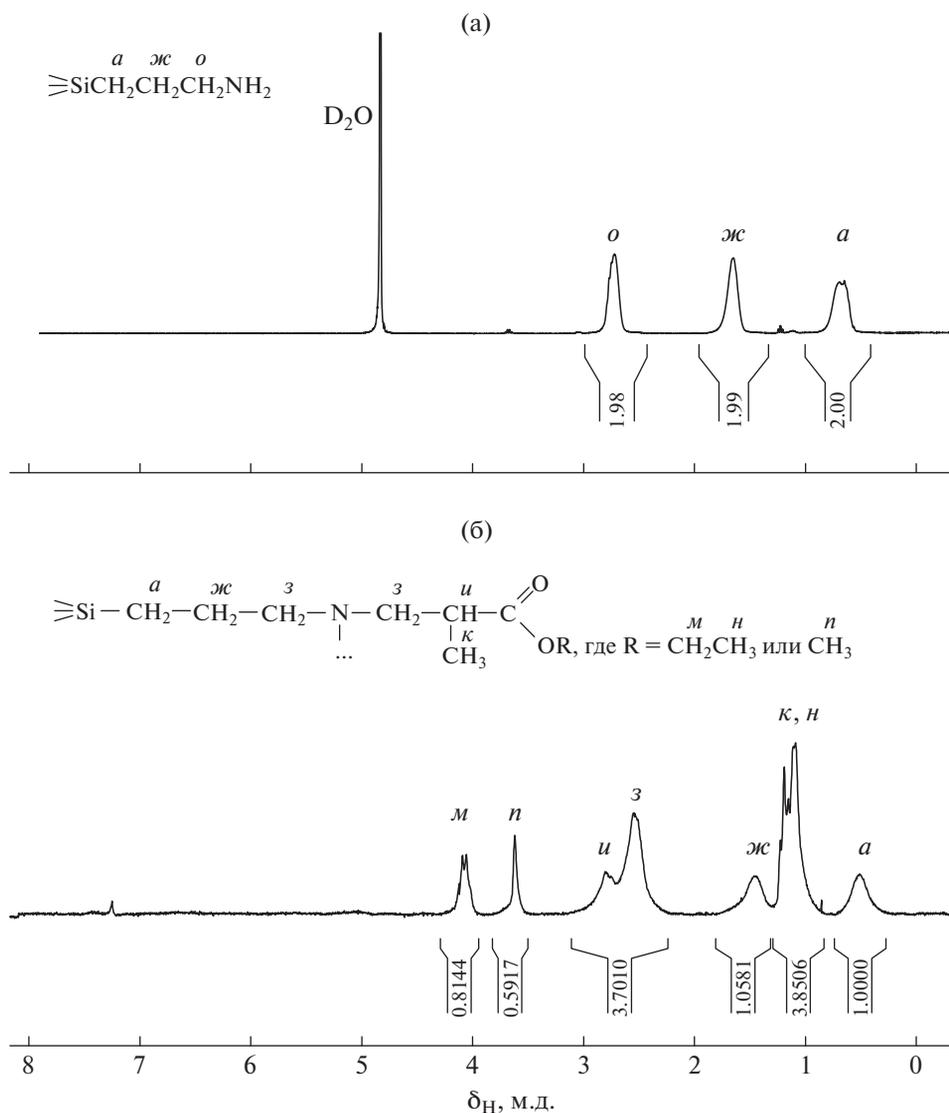
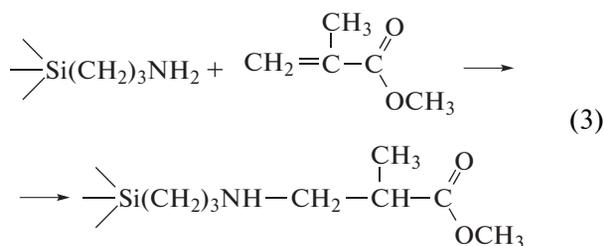


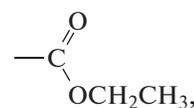
Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H продуктов гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 в среде этанола без добавки (а) и с добавкой метилметакрилата (б).

зывает на протекание в условиях гидролитической поликонденсации указанной выше реакции Михаэля:



Появление на спектре ЯМР ^1H (рис. 2) сигналов протонов при $\delta_{\text{H}} = 2.7$ м.д. ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) и 1.1 м.д. ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), а также возрастание интенсивности сигналов протонов метиленовых

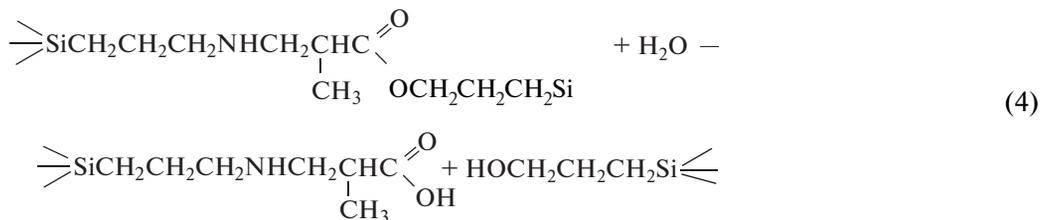
групп, связанных с атомом азота, указывает на то, что кроме реакции Михаэля при гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 в присутствии MMA происходят и другие превращения. Так, сигнал в области 4.1 м.д. отвечает метиленовым протонам этокси-радикала в сложноэфирном фрагменте:



который может появиться в условиях гидролитической поликонденсации вследствие катализируемой атомами азота переэтерификации этанолом метокси-групп метилметакрилата или продукта его присоединения к аминогруппам.

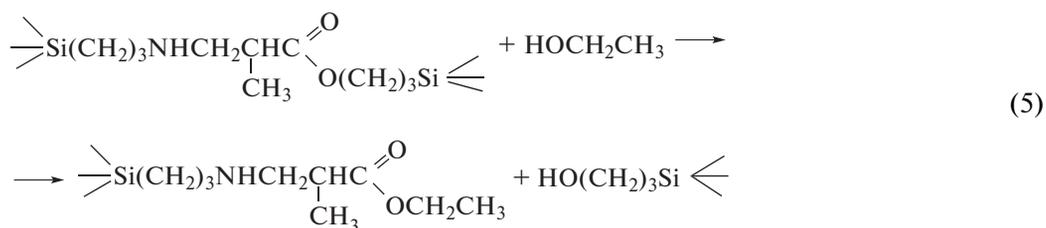
Возможно также наличие в составе олигомеров молекул с карбоксильными и гидроксильными

группами, образующихся при гидролизе сложноэфирной связи в продуктах реакции Михаэля:



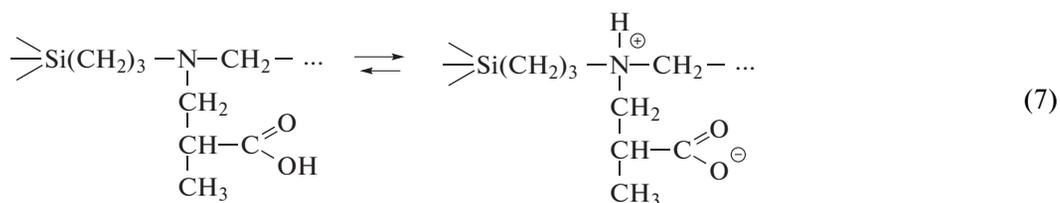
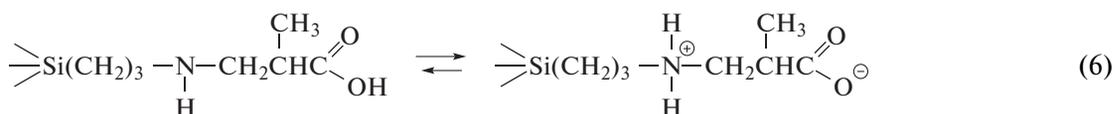
Второй причиной появления в составе продуктов гидролитической поликонденсации гидроксильных групп может быть гидролиз исходного А-174, но более вероятно, приводящий к разрыву сложноэфирной связи алкоголиз этанолом:

ного А-174, но более вероятно, приводящий к разрыву сложноэфирной связи алкоголиз этанолом:



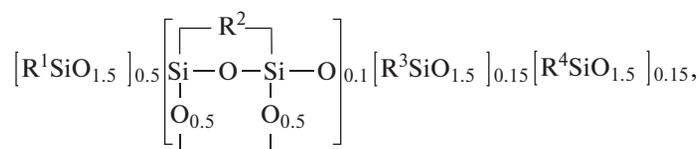
Карбоксильные группы могут взаимодействовать со вторичными или третичными аминосо-

держащими фрагментами с образованием цвиттер-ионных солевых аммонийных форм:



Изложенное выше позволяет прийти к заключению об участии двойной связи метакриловой группы в реакции с аминопропильной группой по схеме (2).

Исходя из значений интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H (рис. 1), отнесенных к различным группам, образующиеся олигосилесквиоксаны можно представить следующей брутто-формулой:



где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ — органические радикалы, приведенные на рис. 1. В этой формуле не пред-

ставлены частично конденсированные звенья $-\text{RSi}(\text{OH})\text{O}-$ (D-звенья), так как в соответствии

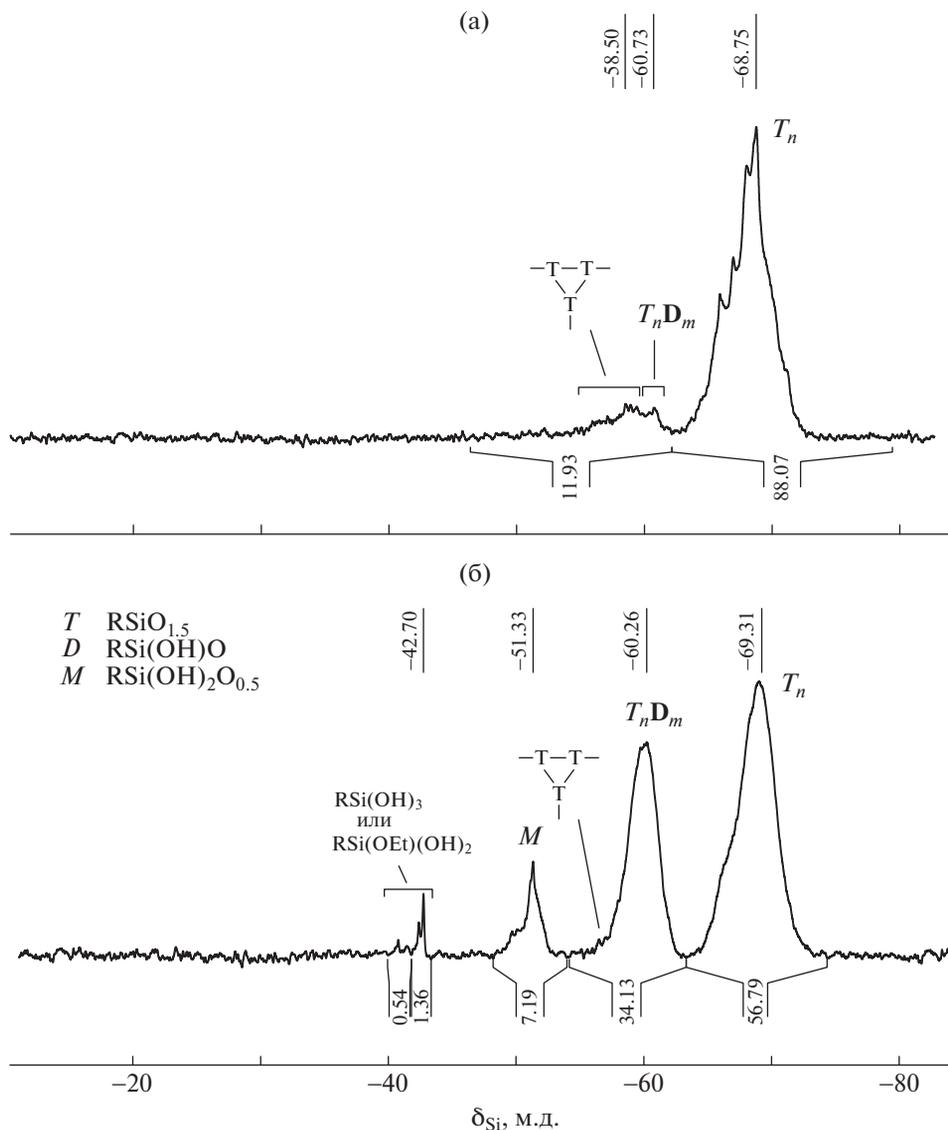


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{29}Si продуктов гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174, взятых в мольных соотношениях 1 : 3 (а) и 3 : 1 (б).

с данными спектра ЯМР ^{29}Si их содержание не превышает 5 мол. % (рис. 3а).

Спектр ЯМР ^{13}C продукта опыта 4 таблицы (рис. 4), снятый в режиме связанных протонов (The attached proton test – АРТ), в целом соответствует представленной выше брутто-формуле.

Ядра углерода в группировках CH_2 (рис. 4, а–в, е, з–к), а также не связанные с протонами группы $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и $=\text{C}-$ имеют отрицательные сигналы (d, g, o), в то время как ядра углерода, связанные с нечетным числом протонов (группы CH и CH_3), характеризуются положительными сигналами ($ж, л–н$). Помимо представленных выше органических фрагментов, образующихся в результате взаимодействия метакриловых и аминопропиль-

ных групп по реакции Михаэля, в спектре ЯМР ^{13}C продукта опыта 4 таблицы, выполненном в АРТ-режиме (рис. 4), также прослеживаются сигналы ядер углерода в группах COOH ($\delta_{\text{C}} = 178$ м.д.) и $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CCH}_2\text{OH}$ ($\delta_{\text{C}} = 64$ м.д.), подтверждающие частичный гидролиз сложноэфирной связи в 3-метакрилоксипропильном радикале у атома кремния или в продукте присоединения АГМ-9 к двойной связи метакриловой группы.

При проведении совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в среде этанола при их мольном соотношении 3 : 1 (таблица, опыт 2) образуется олигомер, в спектре ЯМР ^1H которого отсутствуют протоны $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ (5.5 и 6.0 м.д.; рис. 5), что свидетельствует о полном их исчерпа-

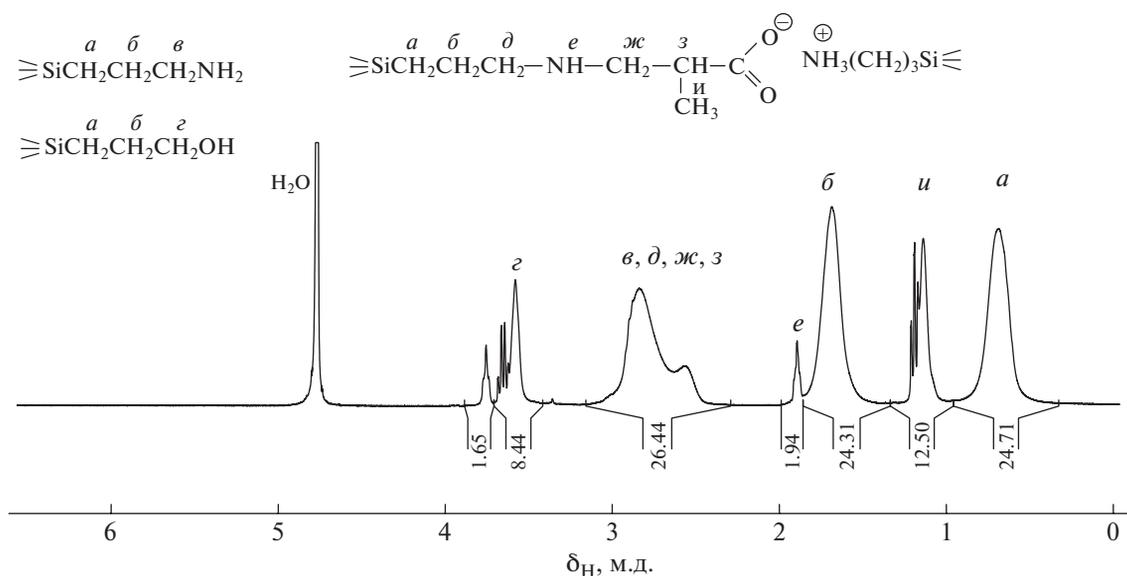


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в мольном соотношении 3 : 1.

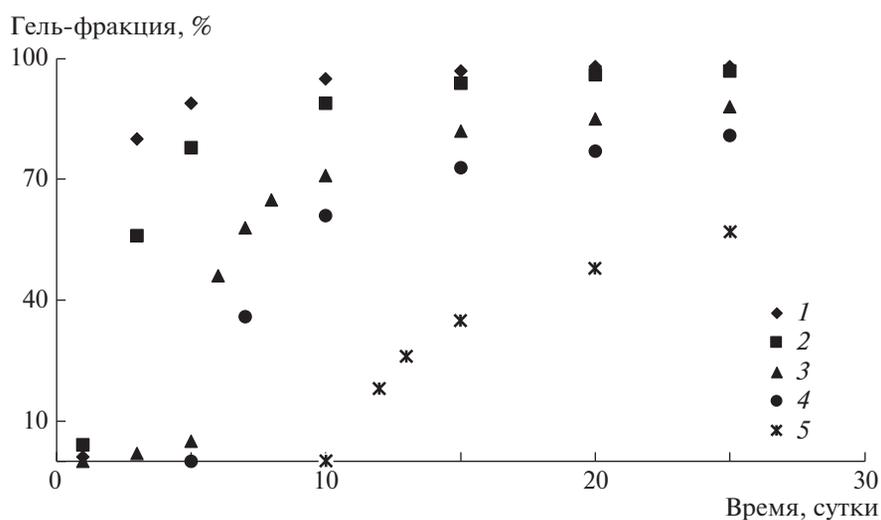
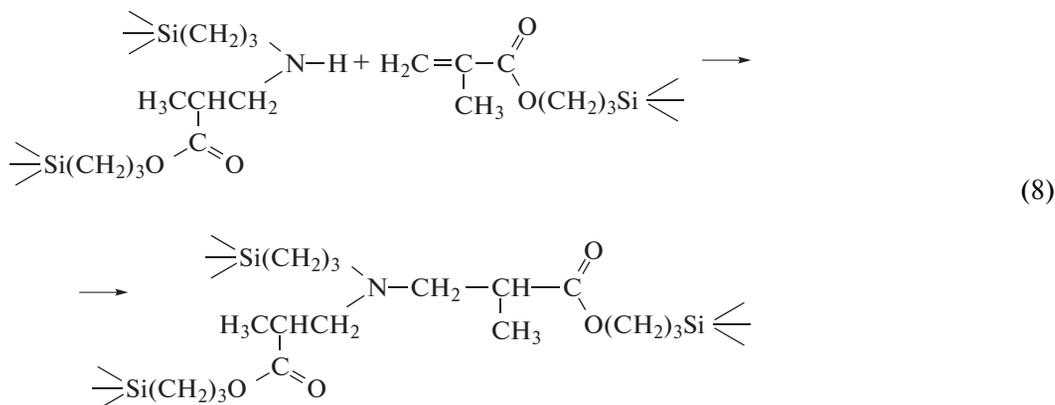


Рис. 6. Изменение содержания гель-фракции в аминоксодержащих олигосилсесквиоксанах от времени хранения при $T = 22^\circ\text{C}$. Мольное соотношение АГМ-9 : А-174 при синтезе составляет 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 3 (3), 1 : 5 (4) и 1 : 7 (5).

Стабильность аминоксодержащих олигосилсесквиоксанов зависит от мольного соотношения исходных для их синтеза органоалкоксисиланов. Аминоксодержащие олигосилсесквиоксаны (табл. 1, опыты 1 и 2) представляют собой твердые стабильные продукты, не склонные к гелеобразованию в массе, в водных растворах, в растворах ДМФА и ДМСО. Для олигомера, полученного совместной гидролитической поликонденсацией эквимольной смеси АГМ-9 и А-174 (опыт 3), содержание геля составляет 70% и увеличивается до 98% в течение 20 суток (рис. 6). В случае избытка

звеньев А-174 стабильность продуктов гидролитической поликонденсации возрастает пропорционально содержанию метакриловых групп. Однако даже в продукте гидролитической поликонденсации, полученном при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 1 : 7, через 11 суток появляется гель-фракция, количество которой достигает 50% через 20 суток. Это свидетельствует о взаимодействии метакриловых групп со вторичными аминогруппами с образованием сшитых полимеров:



Олигомеры, синтезированные в опытах 4–8 таблицы, при введении их в количестве 5–10% в бис-акрилаты полимеризуются под действием УФ-облучения и могут быть использованы в качестве стоматологических пломбирочных материалов с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feher F.J., Wyndham K.D.* // Chem. Commun. 1998. P. 323.
2. *Kim K., Adachi K., Chujo Y.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 1171.
3. *Zhang Z., Liang G., Lu T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. P. 2608.
4. *Weidner R., Zeller N., Deubzer B., Frey V.* Pat. 5047492 USA. 1991.
5. *Gravel M.-C., Laine R.M.* // ACS Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 155.
6. *Lu X., Yin Q., Xin Z., Li Y., Han T.* // J. Hazardous Mater. 2011. V. 196. P. 234.
7. *Liu S., Lang X., Ye H., Zhang S., Zhao J.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 996.
8. *Liu S., Fu Y., Jiang Z., Zhao J., Zhang C.* // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2009. V. 24. P. 945.
9. *Kireev V.V., Posokhova V.F., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P., Dyatlov V.A., Filatov S.N.* // Polymer Science B. 2008. V. 50. № 3. P. 101.
10. *Delattre L., Dupuy C., Babonneau F.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 185.
11. *Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovikov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Eur. J. Mass Spectr. 2009. V. 15. P. 231.
12. *Bredov N.S., Shporta E.Yu., Liu Yanqing, Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.
13. *Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 240.
14. *Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Klyukin B.V., Chuev V.P.* // Russ J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 595.
15. *Asmussen S.V., Giudicessi S.L., Erra-Balsells R., Vallo C.I.* // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1815.
16. *Criado M., Sobrados I., Sanz J.* // Progr. Org. Coatings. 2014. V. 77. № 4. P. 880.
17. *Han Y.H., Taylor A., Mantle M.D., Knowles K.M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 111.
18. *Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Nguyen Van Tuan, Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. P. 182.
19. *John L., Janeta M., Rajczakowska M., Ejfler J., Lydzba D., Szafert S.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66037.
20. *John L., Janeta M., Szafert S.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 39.
21. *Konuray A.O., Fernandez-Francos X., Serra A., Ramis X.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 256.
22. *Gomez M.L., Fasce D.P., Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Kaniz Fatema M., Nonami H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3648.
23. *Muh E., Marquardt J., Klee J.E., Frey H., Mulhaupt R.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5778.
24. *Moszner N., Volkel T., Cramer von Clausbruch S., Geiter E., Batliner N., Rheinberger V.* // Macromol. Mater. Eng. 2002. V. 287. P. 339.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547.1'128

ОЛИГОМЕРНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ
С 3-АМИНОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2021 г. Н. С. Бредов^{а,*}, Нгуен Ван Туан^а, Д. С. Зайцева^а, В. В. Киреев^а,
М. В. Горлов^а, И. Б. Сокольская^б, В. А. Поляков^а

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

^б Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

*e-mail: koljabs@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 28.04.2021 г.

Гидролитической поликонденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана, а также его совместной конденсацией с фенилтриметоксисиланом в среде этанола синтезированы аминоксодержащие олигосилескквиоксаны. По данным спектроскопии ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si олигомеры наряду с лестничными фрагментами содержат незавершенные циклоцепные структуры. Сделано предположение о том, что самопроизвольное гелеобразование олигомеров при длительном хранении обусловлено протеканием межмолекулярных взаимодействий силоксановых цепей с силанольными и аминопропильными группами.

DOI: 10.31857/S2308113921040033

Водорастворимые олигоаминопропилсилескквиоксаны являются весьма перспективными функциональными соединениями данного типа, которые можно использовать в качестве отвердителей терморезистивных смол, для получения нанокомпозитов, а также для синтеза широкого спектра других функциональных олигосилоксанов модификацией реакционноспособных аминогрупп [1–6].

Впервые кубический окта-(3-аминопропил)силескквиоксан [H₂NCH₂CH₂CH₂SiO_{1.5}]₈ (I) синтезирован гидролитической поликонденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) [7], однако деталей эксперимента и характеристик полученного соединения представлено не было. В работе [1] сообщалось о получении I гидролитической поликонденсацией АГМ-9 в среде метанола в присутствии концентрированной HCl при 25°C; при продолжительности реакции 6 недель выход I составил 30%.

Позже было установлено [8], что в этом случае образуется гидрохлорид I, ограниченно растворимый в большинстве органических растворителей, но легко растворимый в воде. Нейтрализация гидрохлорида I осуществлялась пропуском его разбавленного раствора в смеси вода–этанол через колонку с ионитом “Amberlite IRA-400”. Раствор I оставался стабилен в течение 1–2 суток, но образовывал так называемый Т-гель при более

длительном хранении или удалении растворителя [1, 9, 10].

MALDI-TOF масс-спектр I, снятый перед образованием Т-геля, показал наличие множества пиков с $m/z < 3000$ [1], при этом сигналы, которые можно было бы отнести к соединениям строения (RSiO_{1.5})_n, где $n = 6, 8, 10$ или 12, отсутствовали. Это свидетельствует о преобладании в составе продуктов гидролитической поликонденсации АГМ-9 соединений с незавершенной полиэдрической структурой, подобной тем, которые были установлены в продуктах гидролиза [11, 12] и ацидолиза 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана [13, 14].

При варьировании мольного соотношения вода : АГМ-9, природы и количества катализатора, в частности Et₄NOH [6], выход I удалось повысить до 72%. Наиболее эффективным оказалось проведение процесса в водном растворе трифторметансульфокислоты с постепенным повышением температуры. В результате с выходом 93% получен октаатрифторметансульфонат I [15, 16]. Установлен также факт перегруппировки каркасных структур типа T₈ → T₁₀ под действием сульфокислоты [16, 17].

Некоторые особенности совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и фенилтриметоксисилана представлены в работах [18–20].

С целью повышения стабильности аминопропилсилсесквиоксанов, их растворимости в органических средах и совместимости с другими олигомерами представлялось целесообразным синтезировать смешанные олигомеры, содержащие у атомов кремния помимо аминопропильных групп и другие инертные или функциональные радикалы. В качестве сомономера в настоящей работе использован фенилтриметоксисилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Аминопропилтриэтоксисилан – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, температура плавления $T_{пл} = -70^\circ\text{C}$, температура кипения $T_{кип} = 217^\circ\text{C}$, плотность $\rho = 0.946$ г/мл) применяли без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0.49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.40 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.75 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.65 (с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 1.08 (т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$).

Фенилтриметоксисилан (ФТМС) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{кип} = 211^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.468$) использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: -43.5 (с); спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 3.5 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 7.5 (с, H), 7.7 (д, H¹).

Триэтиламин (ТЭА) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{кип} = 89.5^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 0.728$) применяли без дополнительной очистки.

Этанол – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 96%, $T_{кип} = 78.4^\circ\text{C}$, $\rho = 0.812$ г/см³ (20°C)).

Гидролитическую сополиконденсацию 3-аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана проводили при их мольных соотношениях 1 : 1–1 : 10 по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную обратной холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, приливали расчетное количество АГМ-9 и ФТМС в виде раствора в этаноле, объем которого обеспечивал выбранное мольное соотношение вода : силан = 6 : 1. Мольное соотношение ТЭА : силан = 0.01. Реакционную смесь перемешивали при $80-85^\circ\text{C}$ в течение 10–50 ч, затем отгоняли в вакуумном испарителе растворитель и легколетучие продукты; остаток сушили в вакууме без нагревания, получая смолообразные

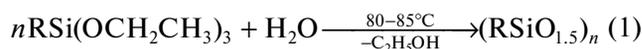
олигомеры с выходом более 90%. Гидролитическую поликонденсацию только 3-аминопропилтриэтоксисилана или фенилтриметоксисилана осуществляли в аналогичных условиях.

Содержание аминогрупп в олигомере устанавливали методом обратного титрования по методике [18]. В колбу загружали 0.5 г образца, 20 мл 0.1 N раствора HCl и перемешивали полученную суспензию в течение 3 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре. Далее осадок фильтровали, а фильтрат титровали водным раствором 0.1 N NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si снимали на приборах “Bruker CXP-200” и “Bruker AMX-360” при 25°C в растворах CDCl_3 или D_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления оптимальных условий сополиконденсации АГМ-9 с ФТМС уточнялись параметры его гомоконденсации в среде этанола при мольном соотношении вода : силан = 6 : 1 в присутствии каталитического количества триэтиламина:



Здесь и ниже $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. По мере протекания процесса содержание этокси-групп в образующемся продукте гидролитической поликонденсации АГМ-9 по данным спектров ЯМР ^1H (рис. 1) постепенно уменьшается, и их полная конверсия наблюдается через 50 ч. В спектре ЯМР ^{13}C олигомера прослеживаются сигналы ядер углерода 10.0 ($-\text{SiCH}_2$), 24.6 ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$) и 42.32 м.д. ($-\text{CH}_2\text{NH}_2$) наряду с незначительными по интенсивности сигналами ядер углерода в этокси-группах в области 57 и 17 м.д. Анализ спектров ЯМР ^{29}Si (рис. 2) позволил рассчитать содержание различных структурных фрагментов в составе продукта гидролитической поликонденсации мономера АГМ-9 (табл. 1). При анализе спектров ЯМР ^{29}Si и описании строения полученных олигомеров использованы следующие условные формулы фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов (радикалы $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ на приведенных ниже формулах не показаны):

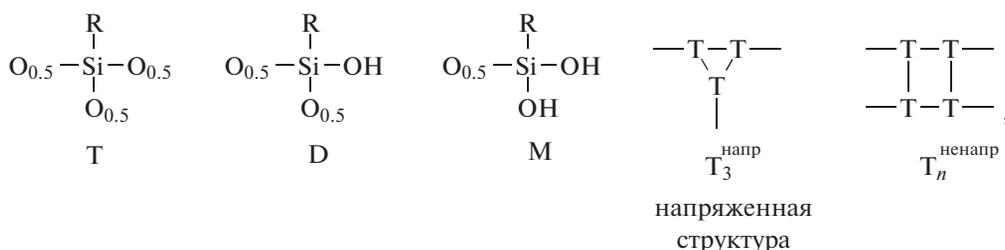
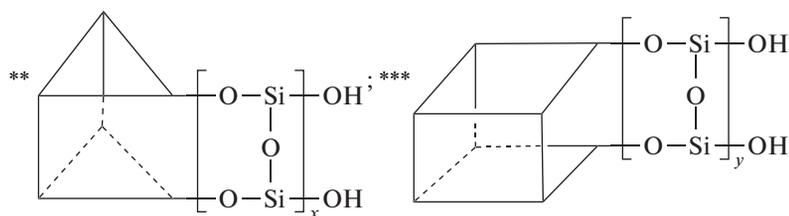


Таблица 1. Содержание силанольных групп в продукте гидролитической поликонденсации АГМ-9 по данным спектра ЯМР ^{29}Si

Формула соединения или фрагмента	Усл. обозначения	Область хим. сдвигов сигналов δ_{Si} , м.д.	Содержание фрагмента в олигомере, мас. %	Содержание групп SiOH, мас. %	
				во фрагменте	в олигомере*
RSi(OH)_3	—	—40.5	3.4	37.2	1.3
$\text{RSi(OH)}_2\text{O}_{0.5}$	M	от —49 до —51	12.9	26.6	3.4
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	D	от —59 до —61	21.7	14.3	3.1
$\text{RSiO}_{1.5}$	T	от —65 до —71	62	—	—
T_{6+x}^{**}	—	—	$14.5(\text{T}) + 5.1(\text{D})$	1.9–5.0	0.4–1.0
T_{8+y}^{**}	—	—	$47.5(\text{T}) + 16.6(\text{D})$	1.1–3.8	0.7–2.4

Примечание. По данным спектра ЯМР ^{29}Si общее суммарное содержание силанольных групп 7.8.

*Вклад соединения или фрагмента в общее содержание силанольных групп в олигомере с учетом его доли.

**Таблица 2.** Выход и аминное число продуктов гидролитической (со)поликонденсации АГМ-9 и ФТМС

Мольное соотношение АГМ-9 : ФТМС	Время реакции, ч	Выход олигомеров, %	Аминное число*, ммоль/г
1 : 0	50	83	— / 9.09
1 : 1	10	94	— / 4.18
1 : 1	30	96	— / 4.18
1 : 1	50	98	— / 4.18
1 : 3	50	96	1.88 / 2.01
1 : 5	50	96	1.29 / 1.32
1 : 7	50	96	0.96 / 0.99
1 : 10	50	96	0.70 / 0.71
0 : 1	50	92	— / —

*Найдено — в числителе, вычислено — в знаменателе.

взаимодействием аминогрупп с полярными этанолом и водой. При совместной гидролитической поликонденсации наличие или отсутствие гетерофазы зависит от мольного соотношения АГМ-9 и ФТМС. В случае мольного соотношения АГМ-9 : ФТМС $\ll 3 : 1$ в реакционной смеси можно видеть появление белого осадка. При указанном соотношении больше $3 : 1$ реакционная смесь остается гомогенной, что, вероятно, связано с

высоким содержанием аминогрупп в смешанных олиго(аминопропил)фенилсилсесквиоксанах, способствующих растворению в полярных средах.

По данным спектров ЯМР ^1H продуктов совместного гидролиза АГМ-9 и ФТМС найденное содержание аминогрупп в олигомерах несколько ниже по сравнению с вычисленными значениями. Эти результаты согласуются с данными работы [21] по модификации частиц кремнезема рав-

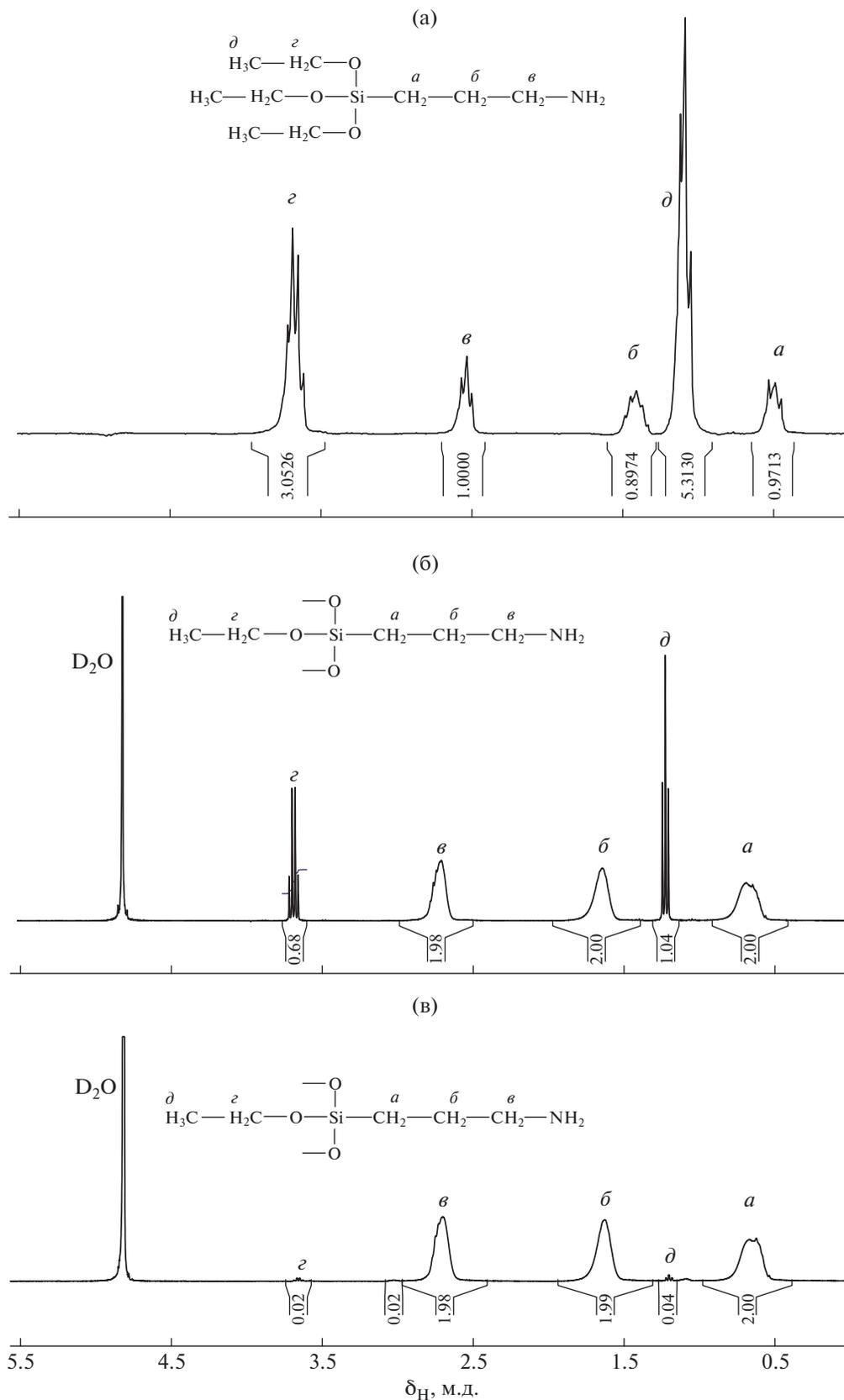


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектры АГМ-9 (а – спектр снят в CDCl_3) и продуктов его гидролитической поликонденсации в среде этанола (б, в – спектры сняты в D_2O) в присутствии каталитического количества триэтиламина; $T = 80^\circ\text{C}$, продолжительность – 10 (б) и 50 ч (в).

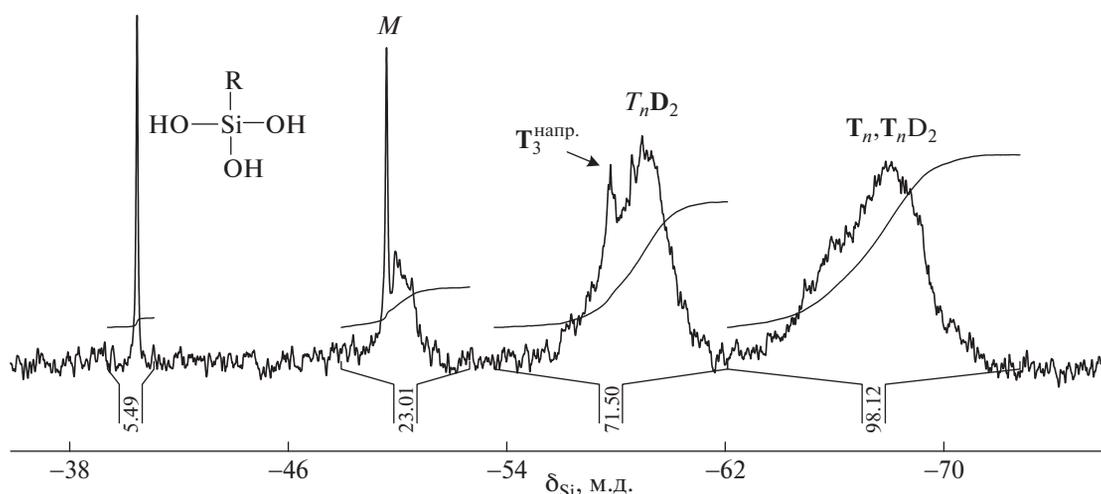


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9, проводимой в течение 50 ч. Спектр снят в D_2O .

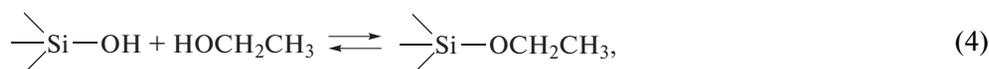
номольным количеством АГМ-9 и тетраэтоксисилана: содержание аминопропильных звеньев в продуктах модификации не превышало 18,5 мол. % при расчетном 50 мол. %.

Важным моментом для практического использования синтезированных олигосилесквиоксанов считается их растворимость в воде и органических растворителях (табл. 3).

Олигомеры с преобладающим содержанием аминопропильных радикалов растворимы в воде,

а олигомеры с большим количеством фенильных групп – в полярных органических растворителях.

Интересным остается факт образования нерастворимых или ограниченно растворимых в органических растворителях олигомеров при проведении согидролиза в ТГФ, диоксане, ацетоне и других подобных средах. В то же время, в среде этанола, даже несмотря на частичное выпадение продуктов из раствора, они, как правило, растворяются в полярных органических растворителях. Это, вероятно, связано с сольватацией групп и их возможным взаимодействием с этанолом:



хотя это равновесие и сильно сдвинуто влево.

Таблица 3. Растворимость продуктов гидролитической (со)поликонденсации АГМ-9, ФТМС и АГМ-9/ФТМС в различных растворителях

Мольное соотношение АГМ-9 : ФТМС	Растворимость*				
	H_2O	CHCl_3	CH_3COCH_3	ТГФ	ДМСО
1 : 0	+	–	–	–	–
5 : 1	±	–	–	–	–
3 : 1	±	–	–	–	–
1 : 1	–	+	±	+	+
1 : 3	–	+	+	+	+
1 : 5	–	+	+	+	+
1 : 7	–	+	+	+	+
1 : 10	–	+	+	+	+
0 : 1	–	+	+	+	+

*Обозначения “+” – растворим, “±” – частично растворим, “–” – не растворим.

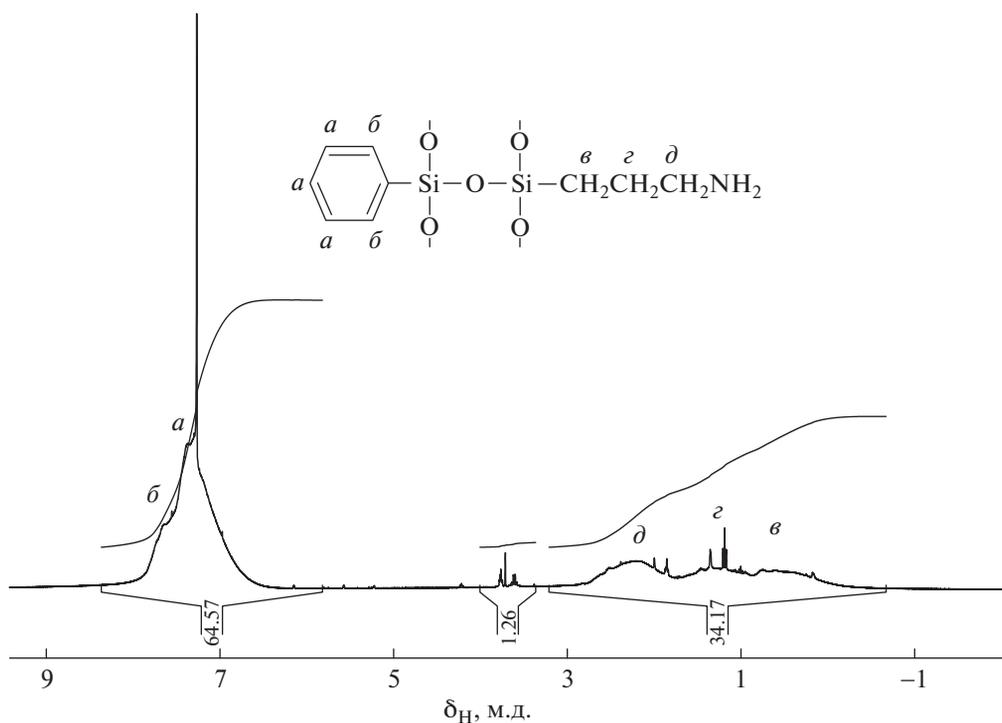


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H продукта гидролитической (со)поликонденсации при мольном соотношении АГМ-9 : ФТМС = 1 : 3 в течение 50 ч.

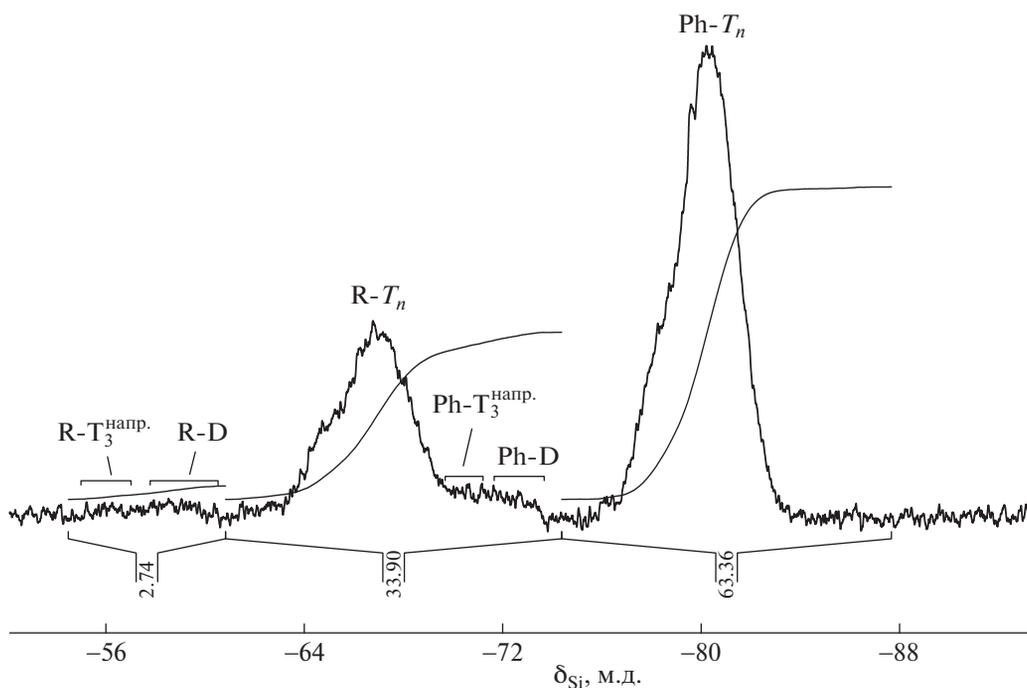
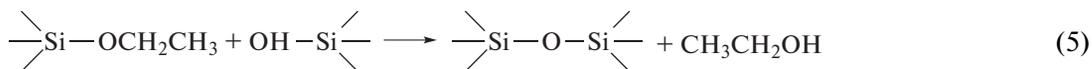


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{29}Si продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и ФТМС при мольном соотношении 1 : 3 в течение 50 ч.

Изложенное выше позволяет заключить, что совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 и ФТМС в среде этанола по сравнению

с другими растворителями протекает со значительной долей реакции гетерофункциональной конденсации:



Спектр ЯМР ^1H продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при мольном соотношении 1 : 3 (рис. 3) показал, что гидролиз метокси- и этокси-групп протекает полностью после 50 ч реакции: сигналы протонов групп $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ в спектре ЯМР ^1H олигомера почти отсутствует.

В кремниевых спектрах ЯМР продуктов сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при их мольном соотношении 1 : 3 (рис. 4) прослеживаются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния, отнесенные, предположительно, к силсесквиоксановым структурам с фенильными (в области $\delta_{\text{Si}} =$ от -78 до -84 м.д.) и аминопропильными фрагментами ($\delta_{\text{Si}} =$ от -65 до -68 м.д.). Звеньям D с заместителями R и Ph соответствуют малоинтенсивные сигналы в областях от -58 до -60 и от -72 до -74 м.д. соответственно с относительной интенсивностью не более 1–5%.

В отличие от олигосилсесквиоксанов только с аминопропильными радикалами у атомов кремния смешанные олигомеры являются более стабильными. Так, олигомеры, синтезированные при соотношении АГМ-9 : ФТМС = 1 : 1–1 : 10, не изменяются при хранении их растворов в хлороформе более 30 суток. Эти олигомеры представляют интерес в качестве модификаторов органических терморезистивных олигомеров, например эпоксидных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feher F.J., Wyndham K.D.* // Chem. Commun. 1998. P. 323.
2. *Kim K., Adachi K., Chujo Y.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 1171.
3. *Zhao Y., Song G., Chen G., Zhou Z., Li Q.* // Polym. Plast. Technol. Mater. 2021. V. 60. № 1. P. 37.
4. *Ni M., Chen G., Wang Y., Peng H., Liao Y., Xie X.* // Composites. B. 2019. P. 107045.
5. *Mohamed M.G., Kuo S.-W.* // Polymers. 2016. V. 8. P. 225.
6. *Zhang Z., Liang G., Lu T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. P. 2608.
7. *Weidner R., Zeller N., Deubzer B., Frey V.* Pat. 5047492 USA. 1991.
8. *Gravel M.-C., Laine R.M.* // ACS Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 155.
9. *Neyertz S., Brown D., Pilz M., Rival N., Arstad B., Manne F., Simon C.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 21. P. 6433.
10. *Feher F.J., Wyndham K.D., Soulivong D., Nguyen F.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1491.
11. *Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovikov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2009. V. 15. P. 231.
12. *Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г., Филатов С.Н.* // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 1. С. 25.
13. *Bredov N.S., Shporta E.Yu., Liu Yanqing, Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.
14. *Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 240.
15. *Kaneko Y., Shoiriki M., Mizumo T.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 14475.
16. *Tokunaga T., Koge S., Mizumo T., Ohshita J., Kaneko Y.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 3039.
17. *Janeta M., John L., Ejjler J., Szafert S.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 72340.
18. *Liu S., Lang X., Ye H., Zhang S., Zhao J.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 996.
19. *Wang H., Wang X., Yu C.* // Appl. Mechan. Mater. 2012. V. 182–183. P. 114.
20. *Liu S., Fu Y., Jiang Z., Zhao J., Zhang C.* // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2009. V. 24. P. 945.
21. *Van Blaaderen A., Vrij A.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 156. P. 1.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.943

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕКТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2021 г. Л. С. Шибряева^{a,*}, И. Ю. Горбунова^b, М. Л. Кербер^b, П. А. Повернов^c

^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

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

*e-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 01.04.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Изучено влияние наполнителей — полисульфона и полиэфиримида — на механизм и кинетику термоокислительной деструкции композиции на основе эпоксидного олигомера, отвержденного 4,4'-диаминодифенилсульфоном, протекающей при нагревании в неизотермическом режиме. Обнаружена связь между структурой композиции, механизмом и кинетическими параметрами процесса, с одной стороны, и химической природой наполнителя, с другой. Особенности механизма и кинетики неизотермической деструкции эпоксиаминной композиции установлены термоаналитическим методом с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. Кинетические параметры процесса определены с помощью анализа термокинетических кривых с привлечением моделей термокинетики, а также из анализа продуктов окисления. В зависимости от природы наполнителя и структуры композиции при термоокислении в полимере протекают реакции с участием связей межузловых цепей и узлов сетки эпоксидного полимера, а также радикальные реакции активных центров наполнителя. Рост плотности сетки и локализация наполнителя определяют вклад диффузионного фактора, понижают скорость термоокислительной деструкции межузловых цепей, повышают скорость распада узлов сетки.

DOI: 10.31857/S2308113921040094

Материалы на основе эпоксидных композиций широко востребованы в разных отраслях промышленности. Важной проблемой, связанной с получением и переработкой этих композиций, является обеспечение их стабильности в условиях высокотемпературного воздействия в воздушной среде. Вместе с тем, условия эксплуатации эпоксидных материалов требуют повышения их теплостойкости, а также стойкости к термической и термоокислительной деструкции. Решить поставленные задачи можно с помощью модификации эпоксидных композиций введением в них различных наполнителей [1–15]. Например, широко используют нанонаполнители (частицы серебра, диоксида титана, этоксисиланов, глины и монтмориллонита [3–8]), а также такие вещества, как фосфазены, карбоксилсодержащие каучуки, ароматические полиэферы, термопласты и другие [9–17]. Модификация, оказывая влияние на механизм отверждения эпоксидного олигомера, изменяет физико-химические свойства композиций. Анализ литературы показал су-

ществование разных и порой противоречивых сведений о характере влияния модификаторов на термостойкость эпоксидных композиций [18–20]. Это обусловлено зависимостью термической и термоокислительной стойкости полимеров от целого ряда факторов.

Исследования закономерностей термоокисления полимеров на основе эпоксидных смол продемонстрировали ведущую роль таких факторов, как надмолекулярная и молекулярная структура связующего. При изучении процесса термоокислительной деструкции ненаполненного полимера на основе эпоксидной смолы “ЭД-20”, отвержденной 4,4'-диаминодифенилсульфоном в разных режимах отверждения, было показано, что кинетика и механизм процесса зависят от плотности сетки и сегментарной подвижности, которые определяют соотношение скорости термоокисления, деструкции межузловых цепей и распада узлов сетки [20].

При модификации эпоксидной композиции создаются предпосылки для существенного изме-

нения закономерностей окисления и деструкции материала из-за участия модификатора в процессах как отверждения композиции, так и ее окисления. Закономерности термоокислительной деструкции модифицированных эпоксидных композиций, наполненных разными классами веществ, имеют отличный характер в зависимости от природы наполнителя [4–6, 16, 17, 20–25].

Например, для эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения на основе эпоксидной смолы “EPONEX-1510” и продуктов гидролиза тетраэтоксисилана в диапазоне концентрации кремнеземного наполнителя 12.5 мас. % и выше получены данные, демонстрирующие более высокую термостабильность и устойчивость к окислительным процессам у наполненных эпоксидных полимеров по сравнению с ненаполненными [6, 23]. При этом неорганический наполнитель оказывает ингибирующее действие на процесс окисления композитов: понижается максимальная скорость поглощения кислорода, температура начала основной стадии термоокислительной деструкции существенно сдвигается в сторону более высоких значений температуры. Скорость поглощения кислорода образцами практически не зависит от содержания кремнезема в композитах [6].

При изучении влияния титан-оксидного наполнителя на кинетику термоокислительной деструкции полимерной матрицы в стеклообразных эпоксидно-титановых композитах устойчивость композиционных материалов к повышенным значениям температуры и процессу окисления зависит от концентрации наполнителя. Системы, содержащие от 0.5 до 1.5 мас. % TiO_2 , являются более устойчивыми к термоокислению по сравнению с исходным эпоксидным полимером. При этом максимальная скорость поглощения кислорода полученными композитами в 4–13 раз ниже скорости окисления исходного полимера [4, 5].

На примере композитов, наполненных сложными олигоэфирами [17], было установлено, что термоокислительная стойкость системы прежде всего зависит от химической природы модификатора. Введение наполнителя может привести как к существенному повышению, так и понижению скорости ее окисления [17, 23]. Увеличение скорости процесса обусловлено уменьшением концентрации функциональных эпоксигрупп, участвующих в образовании сетчатых структур из-за разбавления эпоксидной системы наполнителем [17]. Присутствие наполнителя может проявить ингибирующий эффект или создать диффузионные ограничения подачи кислорода в матрицу [17, 22, 23], вследствие чего уменьшится скорость термоокисления композиции.

На основании литературных данных, кинетика и механизм термической и термоокислитель-

ной деструкции наполненных и модифицированных образцов зависят, во-первых, от структурных факторов, во-вторых, от типа химических реакций между функциональными группами в макромолекулах эпоксидного связующего и модифицирующих компонентов.

Важно отметить, что механизм деструкции наполненной или пластифицированной эпоксидной композиции определяется диффузионными процессами и, в результате, может включать несколько типов реакций, протекающих по разным схемам. При этом схемы реакций могут изменяться в ходе термоокислительного разрушения эпоксидной композиции из-за накопления продуктов окисления [22].

В рамках решения проблемы повышения термической и термоокислительной стабильности эпоксидных материалов актуальной задачей является установление роли каждого из перечисленных выше факторов, влияющих на термоокислительную деструкцию эпоксидных композиций в зависимости от природы модификатора.

Цель настоящей работы – установление особенностей кинетики и механизма термоокислительной деструкции эпоксиаминного полимера, модифицированного термопластичными наполнителями разной природы в зависимости от структуры сетки, сформировавшейся при предварительном отверждении полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования применяли эпоксидный олигомер “ЭД-20” (промышленную смолу) с $M_n = 390$, отвержденный 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС), в соотношении 70 : 30 (мас.ч.). Такое соотношение позволяет достигать максимальной температуры стеклования $200^\circ C$. В эпоксидную композицию в качестве модификаторов вводили ароматические полиэферы в количестве 5 мас.ч.: полисульфон (ПСФ) марки “Ultrason S-2010” (“BASF”) с $M_w = 3.5 \times 10^4$, температура стеклования $T_c = 191^\circ C$; полиэфиримид марки “Ultem-1010” (“General Electric”) с $M_w = 3.0 \times 10^5$, $T_c = 216^\circ C$.

Смеси эпоксидного олигомера с полиэферами получали растворением гранул полимера в олигомере при 120 (полисульфон) и $150^\circ C$ (полиэфиримид) при механическом перемешивании.

Реологическое поведение смесевых композиций “ЭД-20” с полиэферами изучали на ротационном реометре “Physica MCR-301” (“Anton Paar”) в режиме контролируемого напряжения с использованием узла геометрии плоскость–плоскость. Напряжение сдвига варьировали от 0.01 до 100 Па, температуру – от 20 до $200^\circ C$. Динамические испытания выполняли в области ли-

нейной вязкоупругости образцов в диапазоне угловых частот 0.0628–628 с⁻¹.

В работе применяли три режима отверждения систем: ступенчатый, при котором отверждение вели при температуре 160–180–200°C в течение 2–4–2 ч соответственно; и изотермический при двух значениях температуры 180 и 200°C в течение 12 ч.

Степень отверждения контролировали по количеству выделившейся теплоты методом ДСК на калориметре “Netzsch DSC-204 F1 Phoenix”, а также методом динамического механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике “МК-3” в режиме свободно затухающих колебаний с определением тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ и динамического модуля упругости G' [13].

Температуру стеклования определяли методами ДСК и термомеханическим с использованием консистометра Хепплера.

Процессы деструкции наполненных эпоксидных полимеров изучали с помощью ДСК на микрокалориметре “Netzsch Polyma-214” (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществляли в температурном диапазоне 30–500°C при скорости сканирования 4 град/мин. Навески образца составляли (5.0 ± 0.1) и (10.0 ± 0.1) мг. Эксперименты проводили в токе воздуха при скорости потока ~ 15 мл/мин. Регистрировали тепловые эффекты, сопровождающие термическую и термоокислительную деструкцию материала. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу индия (температура плавления $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H = 28.44$ Дж/г). Ошибка в определении температуры составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Анализ полученных теплофизических кривых термоокислительной деструкции осуществляли методом термокинетики с применением различных моделей, описывающих температурные зависимости для скорости химических процессов и степени превращения веществ в них.

Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений площади пиков термодеструкции разных образцов лежали в пределах 10%.

ИК-спектры отвержденных образцов в виде пленок записывали на спектрометре “Nicolet-380” в области волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹. Для проведения ИК-анализа готовили прозрачные пленки толщиной 60–100 мкм. Содержание функциональных групп вычисляли по соотношению между оптической плотностью функциональных групп и реперного пика, характеризующего толщину образца. Ошибки в определении параметров составили $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления особенностей кинетики и механизма термоокисления и термоокислительной деструкции эпоксиаминной композиции, наполненной термопластами, выбраны модификаторы, отличающиеся совместимостью с эпоксидным олигомером, а также получены образцы, предварительно отвержденные в разных режимах. Были рассмотрены образцы, наполненные полисульфоном, растворимым в эпоксидном олигомере и полиэфиримидом, несовместимым с эпоксидным олигомером, соответственно образующие гомогенную, однофазную и гетерофазную системы [14]. Изучение процесса отверждения эпоксидного олигомера ДАДФС в присутствии растворимого ПСФ и нерастворимого полиэфиримида, ранее проведенное в работах [15, 17], показало, что добавление термопластичного модификатора в композицию изменяет структуру сетки и ее плотность в зависимости от типа фазовой структуры, сформировавшейся в матрице при отверждении эпоксидного олигомера в присутствии наполнителей.

При выборе объектов исследования авторы работ [15, 17] считали, что влияние модификаторов полиэфиримида и ПСФ на реакционную способность эпоксиаминного полимера в процессе термоокислительной деструкции, на ее механизм и кинетику будет определяться как гетерофазностью системы и структурой сетки эпоксидной матрицы, так и химической природой компонентов.

Для более детального исследования роли структуры сетки были выбраны образцы композиций, предварительно отвержденные при 180 и 200°C в течение 12 ч, а также в ступенчатом режиме при 160–180–200°C при обработке 2–4–2 ч соответственно.

Установлено [13, 17, 20], что в качестве показателей структурных параметров образцов исходных и наполненных эпоксиаминных композиций можно использовать значения температуры стеклования и величины ударной вязкости. Эти параметры для изучаемых систем представлены в табл. 1. Так, у образцов исходного эпоксиаминного полимера с ростом температуры отверждения T_c увеличивается при неизменной ударной вязкости. У модифицированных образцов T_c увеличивается по сравнению с немодифицированными, независимо от температуры отверждения. Причем у образца, наполненного полиэфиримидом, T_c выше, чем у ПСФ; это указывает на более низкую подвижность цепей. Ударная вязкость у системы, содержащей ПСФ, с ростом температуры отверждения уменьшается, а у образцов, содержащих полиэфиримид, изменяется сложным образом. Такие показатели свидетельствуют о различиях в структуре сеток исходной и модифицированной эпоксиаминных композиций, что

Таблица 1. Температура стеклования, ударная вязкость и параметры термоокислительного процесса для образцов исходных и наполненных полиэфиримидом и ПСФ композиций на основе эпоксидной смолы “ЭД-20” и ДАДФС

Режим отверждения		Физико-химические параметры		Параметры термоокислительной деструкции		
T , °С	время, ч	T_c , °С	ударная вязкость, кДж/м ²	T_H , °С	$T_{=0.1} - T_H^*$, °С (время, с)	$(dH(t)/dt)^{0.5} = f(t)^{**}$, усл.ед./с (ΔT , °С)
ЭД-20+ДАДФС						
160–180–200	2–4–2	160	6	385 ± 10	385–404 (285)	6.3×10^{-4} (384–450)
180	12	165	6	355 ± 10	355–377 (330)	6.4×10^{-4} (362–440)
200	12	170	6	393 ± 10	393–409 (240)	8.5×10^{-4} (400–418)
						5.5×10^{-4} (418–450)
ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид						
160–180–200	2–4–2	180	12	344 ± 10	344–368 (360)	6.0×10^{-4} (340–424)
180	12	180	5	353 ± 10	353–386 (495)	5.6×10^{-4} (364–436)
200	12	180	12	398 ± 10	398–414 (240)	5.4×10^{-4} (410–425)
						4.1×10^{-4} (426–438)
ЭД-20+ДАДФС+ПСФ						
160–180–200	2–4–2	175	15	283 ± 10	283–298 (225)	8.8×10^{-4} (280–336)
180	12	175	9	320 ± 10	320–338 (270)	11.1×10^{-4} (320–368)
200	12	172	8	333 ± 10	333–343 (150)	9.1×10^{-4} (337–373)

*Характеристика периода индукции: $T_{=0.1}$ – температура, соответствующая степени превращения полимера в ходе деструкции $\alpha = 10\%$; $T_{=0.1} - T_H$ – температурный и временной интервал между начальной температурой и $T_{=0.1}$, соответствующие периоду индукции термоокислительной деструкции.

**Тангенс угла наклона линейной анаморфозы кинетической кривой в координатах $(dH(t)/dt)^{0.5} = f(t)$ на ось времен (за нулевое время $t = 0$ принимали время, соответствующее T_H термограммы ДСК); этот параметр отнесен к указанному интервалу температуры, соответствующий анаморфозе (ΔT , °С).

соответствует полученным ранее данным [13, 14, 24]. Вид зависимости для T_c и ударной вязкости от режима отверждения у модифицированных образцов может быть обусловлен отличным строением аморфных зон между узлами сетки и характером локализации наполнителей в этих зонах. Важно отметить, что у образца с полиэфиримидом наполнитель распределен в виде частиц фазы, внедренных в сетку эпоксидного полимера, у образца с ПСФ – в виде макромолекул [7].

Процесс термоокисления в воздушной или кислородной среде, протекающий в образцах эпоксидных композиций, можно описать кинетической схемой цепного процесса с вырожденным разветвлением кинетических цепей [25–27].

Зарождение кинетических цепей окисления –



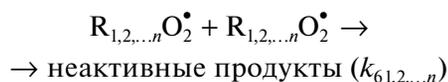
Продолжение кинетических цепей –



Разветвление кинетических цепей –



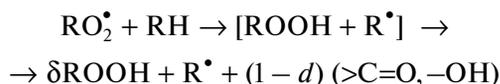
Обрыв кинетических цепей –



Здесь $R_{1,2,\dots,n}OOH$, $R_{1,2,\dots,n}^{\bullet}$, $R_{1,2,\dots,n}O_2^{\bullet}$, $R_{1,2,\dots,n}H$ – гидропероксид, алкильный радикал, пероксидный радикал, связь полимера $R-H$ соответственно; индексы 1, 2, ..., n , расположенные у элементов схемы реакций, относятся к каждому из компонентов эпоксидной композиции, к молекулам модификаторов, цепям эпоксидной матрицы, входящим в межузловые цепи и узлы сетки, участвующие в реакции окисления, и они отображают реакции для каждого компонента с его индексом; O_2 – молекула кислорода; $k_{1,2,\dots,n}$, $k_{2,1,2,\dots,n}$, $k_{3,1,2,\dots,n}$, $k_{4,1,2,\dots,n}$, $k_{5,1,2,\dots,n}$, $k_{6,1,2,\dots,n}$ – константы ско-

рости элементарных стадий процесса окисления; δ – выход гидропероксида на моль поглощенного кислорода, $\delta < 1$; σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей, $\sigma < 2$.

Процесс термоокислительной деструкции протекает на стадии продолжения и обрыва кинетических цепей. При этом стадия продолжения включает реакции



При окислении твердых полимеров на стадии продолжения кинетических цепей между группой ROOH и радикалом R[•] происходит реакция, приводящая к образованию карбонильной >C=O и гидроксильной групп одновременно с разрывом связей макромолекул C–C.

На стадии обрыва формируются гидроксильные и карбонильные группы:



Наличие нескольких активных компонентов в эпоксидной композиции, а также различие активных центров в эпоксидной матрице усложняет данную схему. Внутри каждой стадии могут реализоваться перекрестные реакции, например на стадии продолжения кинетической цепи окисления:



Перекрестные реакции могут привести как к замедлению процесса, так и его ускорению в зависимости от природы и активности компонентов-носителей свободной валентности.

Наличие нелетучих продуктов цепного окисления – карбонил- и гидроксил-содержащих фрагментов было установлено методом ИК-спектроскопии.

Вследствие сложности схемы изучаемого процесса, кинетический аспект деструкции эпоксидных композиций в воздушной среде рассмотрен в динамических условиях нагревания образца, применяя термокинетический метод. Этот метод основан на предположении, что температура образца однородна, и деструкция может быть описана уравнением реакции (в координатах уравнения Аррениусовской зависимости):

$$d[\text{RH}]/dt = (1 - [\text{RH}])^n A \exp(E_a/RT),$$

где [RH] – концентрация активных связей, E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель, n – порядок реакции.

В данной работе скорость процесса была определена по временной зависимости количества тепла, выделившегося в ходе термоокислительной деструкции. Кинетические расчеты выпол-

нены из результатов ДСК-измерений. Скорость реакции пропорциональна скорости изменения теплового потока [28–30], т.е. справедливо выражение

$$d\alpha/dt = 1/H_{\text{общ}}(dH(t)/dt) \quad (1)$$

Здесь α – степень превращения полимера, равная $dH_i/H_{\text{общ}}$, что соответствует $\sim [\text{RH}]_i/[\text{RH}]_{\text{общ}}$; $d\alpha/dt$ – скорость изменения степени превращения; $H_{\text{общ}}$ – суммарная энтальпия реакции; $dH(t)/dt$ – скорость изменения теплового потока.

Важно, что полученными ДСК-кривыми можно воспользоваться как для расчета кинетических параметров, так и для аппроксимации кинетической моделью. Для нахождения E_a , A и n может быть использована одна кривая ДСК.

В работе были получены термограммы ДСК в неизотермическом режиме в условиях нагревания образцов с постоянной скоростью β , равной 4 град/мин в интервале температуры 200–500°C. На термограммах всех исследуемых образцов зарегистрированы экзотермические пики термоокислительной деструкции (рис. 1). Важно отметить, что данные ДСК соответствуют данным ТГА и ДТА, что дает возможность применить термокинетические методы анализа первого по аналогии со вторыми. Методом графического дифференцирования и интегрирования экзотерм термоокислительной деструкции по времени и температуре для всех изученных образцов были получены кинетические кривые, характеризующие скорость изменения удельного тепловыделения в ходе термоокисления, и температурные зависимости этих кривых. Кривые температурных зависимостей изменения скорости тепловыделения $dH(t)/dt = f(T)$ в ходе термоокислительной деструкции для образцов эпоксиаминных композиций ЭД-20+ДАДФС, исходных и наполненных полиэфиримидом и ПСФ, отвержденных в разных режимах, представлены на рис. 2. Важно, что кинетические кривые имеют форму, характерную для автокаталитического процесса радикально-цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей; это соответствует представленной выше схеме и согласуется с результатами, полученными для эпоксиаминного полимера в работах [17, 20]. Значит, кинетическая кривая описывает начальную стадию с замедленной скоростью (период индукции $\tau_{\text{инд}}$) и автоускоренный участок термоокислительной деструкции, а также характеризует кинетические параметры окисления. За период индукции можно принять время, соответствующее разнице между значением начальной температуры экзотермических пиков T_n и температуры, соответствующей степени превращения полимера до 10% ($T_{\alpha=0,1} T_n$). При этом тангенсы углов наклонов линейных анаморфоз кривых $dH/dt = f(T)$, пред-

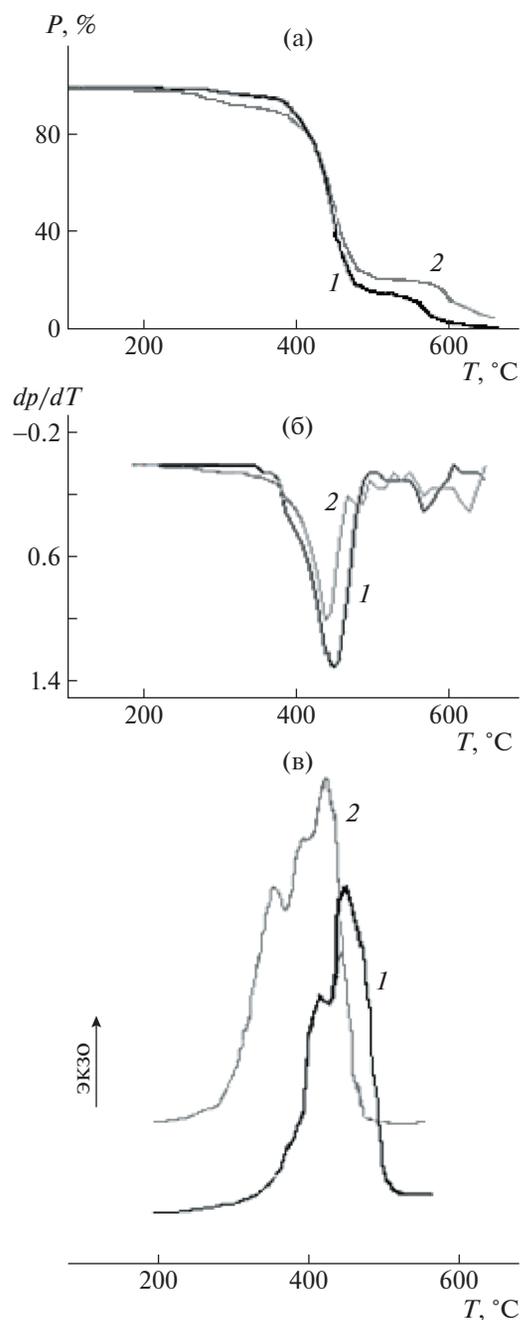


Рис. 1. Кривые ТГА (а), ДТА (б) и ДСК (в) образцов ЭД-20+ДАДФС (1), ЭД-20+ДАДФС+ПФС (2), предварительно отвержденных при 200°C в течение 12 ч.

ставленных в координатах параболы $(dH(t)/dt)^{0.5} = f(t)$ и осью временного интервала, можно рассматривать как фактор, характеризующий параметр автоускорения.

Указанные выше параметры активности в термоокислительной деструкции, полученные для изученных образцов, приведены в табл. 1 в сравнении с параметрами структуры. Прежде всего, данные рис. 2 демонстрируют наиболее явное

различие в активности между ненаполненной, несовместимой и совместимой системами (кривые 1–3 соответственно). Причем различия между кривыми 1 и 2 выражены существенно в меньшей степени, чем у совместимой системы с ПФФ (кривая 3). При этом у всех образцов различия на начальной стадии процесса зависят от условий предварительного отверждения композиций. У совместимой системы с ПФФ температура начала деструкции эпоксиаминной композиции уменьшается на 100°C у образца, отвержденного в условиях ступенчатого режима (табл. 2), на 40 и 60°C в образцах, отвержденных при 180 и 200°C соответственно. В несовместимой системе, наполненной полиэфиримидом, начальная температура деструкции понижается на 40°C у образца, отвержденного в ступенчатом режиме, и незначительно (на 5°C) увеличивается у отвержденного образца при 200°C.

Несколько по-другому выглядит соотношение параметров активности образцов в радикально-цепном процессе окисления. Иначе изменяются величины периодов индукции. У образцов ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид, отвержденных при 180°C и в ступенчатом режиме, величина периода индукции, по сравнению с образцами ЭД-20+ДАДФС увеличивается в 1.5 и 1.3 раза соответственно. Данное обстоятельство указывает на замедление развития радикально-цепного процесса. У образцов, наполненных ПФФ, $\tau_{\text{инд}}$ уменьшается в 1.2 раза у отвержденных в дробном режиме при 180°C и в 1.6 раза – у образца, отвержденного при 200°C. Значит, для образца с ПФФ процесс окисления эпоксидной матрицы ускоряется. Наклоны линейных анаморфоз кинетических кривых, во-первых, демонстрируют четкую тенденцию к уменьшению скорости развития окислительной деструкции у образца композиции с полиэфиримидом и к ее росту у системы, наполненной ПФФ (табл. 1). Это соответствует результатам, полученным из соотношения величин периодов индукции. Во-вторых, наличие перегибов на линейных анаморфозах образцов исходной композиции и наполненной полиэфиримидом, отвержденных при 200°C, свидетельствует об изменении в механизме радикальных реакций, происходящих в ходе развития окислительного процесса. Важно, что у образца композиции с ПФФ такого изменения в аналогичном интервале температуры и у образцов, отвержденных при 180°C и в ступенчатом режиме, перегибов не видно. Возможно, что наличие перегибов обусловлено структурой сетки, предварительно сформированной при 200°C. Процесс окисления и деструкции образцов, имеющих более рыхлую сетку, протекает однороднее.

С помощью программы “Origin-8” экспериментальные данные температурно-временных зависимостей изменения удельной теплоемкости,

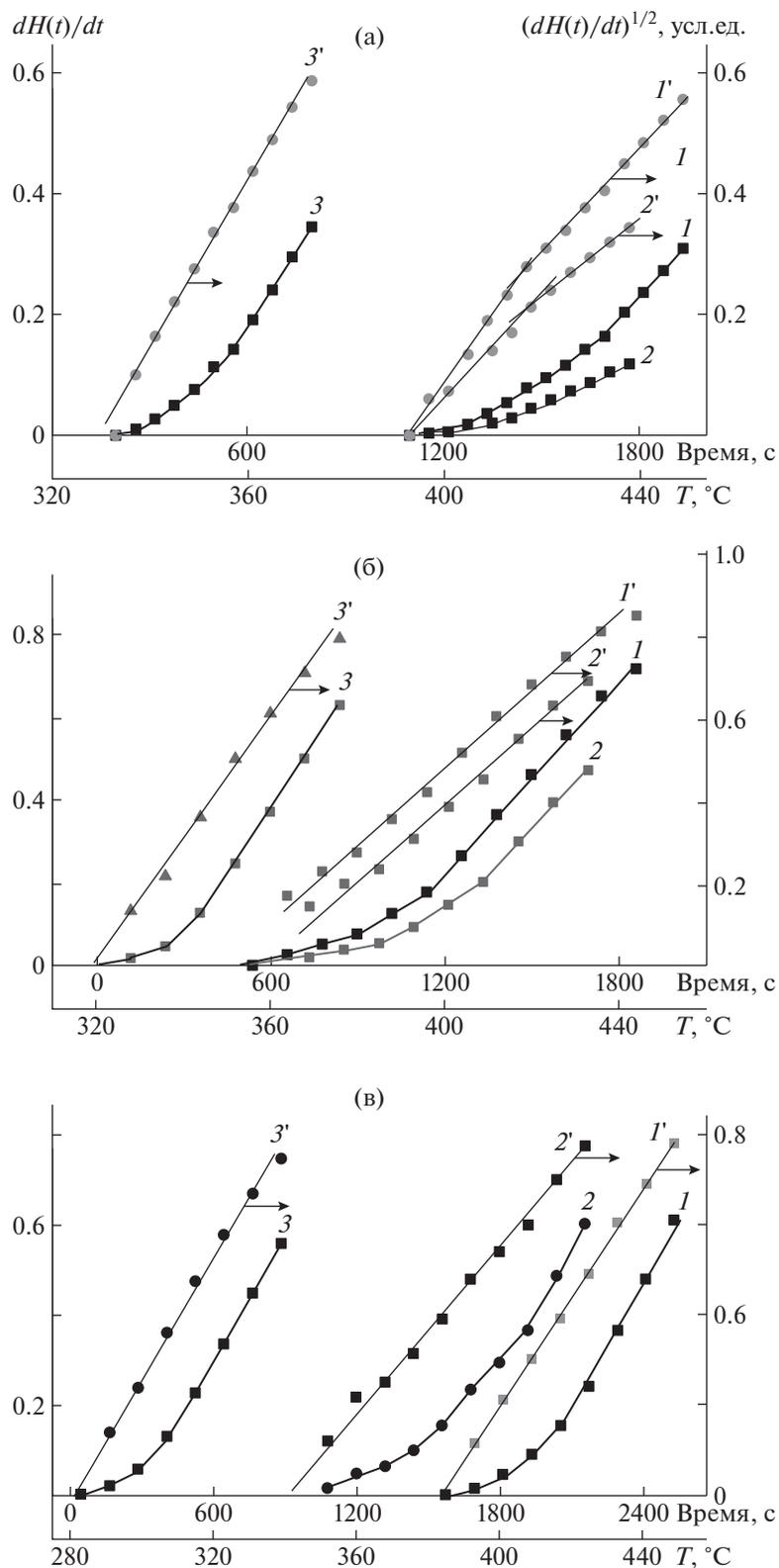


Рис. 2. Термокинетические кривые изменения теплоты термоокислительной деструкции в ходе процесса (1–3), выраженные в координатах $dH(t)/dt = f(t)$ и их линейные анаморфозы в координатах параболы $(dH(t)/dt)^{0.5} = f(t)$ (1'–3') для образцов исходной (1, 1'), содержащей полиэфиримид (2, 2') и ПСФ (3, 3') композиций, отвержденных при 200 (а) и 180 $^{\circ}\text{C}$ (б) в течение 12 ч и при 160–180–200 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2–4–2 ч (в). Шкала температуры, соответствующая шкале времени нагревания образцов t , дана для определения их термической стойкости.

Таблица 2. Кинетические параметры деструкции композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и ДАДФС. Расчет с помощью модели Фримена и Кэррола

Режим отверждения		Кинетические параметры термоокислительной деструкции исходных и модифицированных композиций							
T, °C	время, ч	$(\Delta \ln V)/(\Delta \ln W) = n + E[-\Delta(1/T)/R(\Delta \ln W)]$				$(\Delta \ln V)/\Delta(1/T) = n(\Delta \ln W)/\Delta(1/T) - (E/R)$			
		α_{1-3} , %	ΔT , °C	n	E_{a1-3} , кДж/моль	α_{1-3} , %	ΔT , °C	n	E_{a1-3} , кДж/моль
ЭД-20+ДАДФС									
160–180–200	2–4–2	0.4–9.1	393–409	>5	915 ± 50	1.0–10.0	385–401	>5	810 ± 50
		10.0–24.9	413–425	1.0	333 ± 30	10.4–21.1	401–419	1.0	360 ± 30
		24.9–67.8	425–441	0.5	227 ± 10	21.1–67.8	420–441	0.7	280 ± 10
180	12	4.0–8.6	363–369	>5	588 ± 50	1.9–7.1	372–388	>5	1000 ± 50
		9.0–37.0	372–404	0.5	286 ± 10	12.0–29.1	396–412	0.9	224 ± 10
		37.0–91.0	404–444	0.4	183 ± 10	42.3–78.1	420–436	0.32	149 ± 10
200	12	0.4–9.9	401–417	>5	857 ± 50	0.1–15.4	397–421	>5	914 ± 50
		9.9–22.0	417–425	1.0	375 ± 30	22.0–52.0	421–437	0.82	240 ± 10
		30.2–81.6	429–445	0.6	244 ± 10	52.0–99.0	437–449	0.30	110 ± 10
ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид									
160–180–200	2–4–2	2.3–10.3	352–368	>5	973 ± 50	0.3–5.0	352–368	>5	773 ± 50
		13.2–90.3	372–422	0.5	205 ± 10	9.0–73.0	376–416	1.3	199 ± 10
180	12	0.6–8.3	361–377	>5	775 ± 30	0.6–5.0	352–368	>5	582 ± 50
		11.5–83.6	381–433	1.0	170 ± 10	7.3–78.0	376–416	0.96	183 ± 10
200	12	1.5–20.7	400–412	>5	960 ± 50	0.4–4.6	402–410	>5	900 ± 50
		20.7–55.5	412–422	1.0	650 ± 50	4.6–20.0	406–420	1.4	540 ± 30
		55.5–94.1	422–436	0.5	250 ± 10	27.8–77.2	422–438	0.4	311 ± 10
ЭД-20+ДАДФС+ПСФ									
160–180–200	2–4–2	0.6–9.0	291–304	1.0	530 ± 30	0.6–9.4	291–307	5.0	499 ± 30
		9.4–66.3	307–331	0.5	308 ± 10	9.4–66.3	307–331	0.5	199 ± 10
180	12	0.5–7.9	328–344	0.9	485 ± 30	0.5–7.9	328–344	5.2	485 ± 30
		19.4–99.0	352–376	0.45	223 ± 10	19.4–99.0	352–376	0.5	216 ± 10
200	12	1.8–9.4	341–345	>5	1000 ± 50	1.8–9.4	341–349	>5	963 ± 50
		16.0–26.3	345–361	1.0	500 ± 30	9.4–26.3	349–357	2.25	498 ± 30
		26.6–5.0	365–373	0.2	262 ± 10	26.3–99.0	361–400	0.14	274 ± 10

полученные в виде функции $\Delta C_T = d(dH(t)/dt)/dT = f(t, T)$, при $dT = 8$ град для образцов эпоксидных композиций, отвержденных в разных режимах, в ходе термоокислительной деструкции были интерполированы в 3D-пространство. Полученные 3D-диаграммы для композиций разного состава представлены на рис. 3, который графически отображает изменение скорости термоокислительной деструкции (W_{O_2}) активных связей в ходе процесса пропорционально их концентрации в каждом температурно-временном интервале:

$$W_{O_2} = k_{2n}/(k_{6n})^{0.5} [R_n H][R_n O_2^*]$$

$$dW_{O_2}/dt = d(dH(t)/dt)/dT$$

Мы принимаем, что изменение теплоемкости ΔC_T соответствует изменению концентрации активных связей, участвующих в деструкционном процессе в каждом элементе структуры в соответствующем температурно-временном интервале и отражает скорость процесса. В этом случае сравнение ΔC_T в температурно-временных областях для разных образцов (рис. 3) позволяет рассмотреть распределение активных центров и слабых связей, участвующих в термоокислительной деструкции каждого образца, и проследить динамику их изменения, т.е. продемонстрировать различия в механизме процесса.

Также можно полагать, что сравнение формы интенсивности суммарной фигуры, отображающей зависимость $\Delta C_T = f(t, T)$, и температурно-временных участков каждого элемента внутри нее позволит оценить вклад скорости окисления наполнителя, скорости разрушения связей сетки, предварительно сформировавшейся в эпоксидной матрице, а также времени вступления в окислительный процесс каждого из структурных элементов образца.

Из анализа полученных фигур зависимостей $\Delta C_T = f(t, T)$ можно сделать следующие выводы.

Во-первых, у образца ЭД-20+ДАДФС, модифицированного растворимым в эпоксидном олигомере ПСФ, наблюдается значительный сдвиг всей фигуры в низкотемпературную область. Форма этой фигуры указывает на монотонный прирост концентрации активных центров, вступающих в реакцию деструкции. Как видно на рис. 3а и 3б, отверждение данного образца при 180 и 200°C может привести к увеличению предельной скорости деструкции. У образца, отвержденного в ступенчатом режиме (рис. 3в), при самой низкой температуре начала процесса деструкции понижается предельная скорость деструкции. Полученные данные свидетельствуют о росте окислительной способности образца ЭД-20+ДАДФС+ПСФ, скорее всего, за счет окисления наполнителя. ПСФ инициирует термоокислительную деструкцию эпоксидного связующего, и процесс протекает в условиях близких к гомогенным. Густота сетки, предварительно созданная в эпоксидной матрице, определяет механизм разрушения эпоксидной составляющей.

Во-вторых, начальная температурная область фигуры образца ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид (термопластом несовместимым с олигоэфиром) близка к исходной эпоксиаминной композиции за исключением образца, отвержденного в ступенчатом режиме. По-видимому, это указывает на близкие значения скорости окисления модификатора и эпоксидного составляющего. Анализ фигур зависимости $\Delta C_T = f(t, T)$ образцов с полиэфиримидом демонстрирует выделение отдельных температурно-временных элементов, соответствующих изменениям скорости термоокислительной деструкции на глубоких стадиях процесса, что указывает на гетерогенный характер его протекания (рис. 3а, 3б).

В-третьих, сравнение фигур для образцов, содержащих полиэфиримид и ПСФ с исходной композицией, демонстрирует большее влияние структуры сетки на деструкцию у образца с гетерогенной структурой.

В-четвертых, заметное понижение интенсивности всей фигуры, свидетельствующее об изменении скорости деструкции активных связей, наблюдается у образца, отвержденного при 200°C

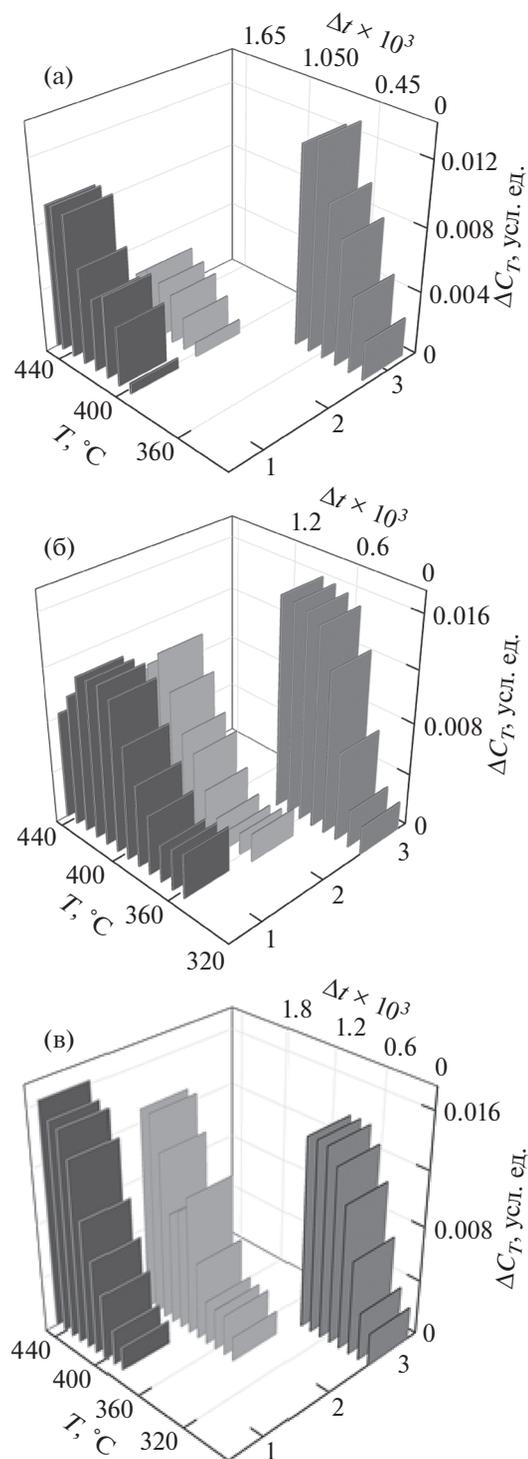


Рис. 3. 3D-диаграммы температурно-временной зависимости изменения удельной теплоемкости ΔC_T в ходе термоокислительной деструкции образцов эпоксиаминных композиций ЭД-20+ДАДФС (1), наполненных полиэфиримидом (2) и ПСФ (3), отвержденных при 200 (а) и 180°C (б) в течение 12 ч, при 160–180–200°C в течение 2–4–2 ч (в).

(12 ч). У композиции, отвержденной в ступенчатом режиме, происходит значительное смещение начала деструкции в низкотемпературную область и усиливается гетерогенность в элементах фигуры. Это может быть связано со значительным влиянием гетерогенности структуры сетки эпоксидной матрицы на проявление различий в природе деструктирующих связей эпоксидного полимера.

Таким образом, влияние модификатора на кинетику и механизм процесса может быть обусловлено совместимостью модификатора с эпоксидным олигомером. Совместимые модификаторы активируют процесс разрушения полимерных связей в гомогенном процессе. У образца, модифицированного несовместимым полиэфиримидом, процесс деструкции носит гетерогенный характер.

К определению механизмов реакций, протекающих в модифицированных эпоксидных композициях в режиме нагревания с одной постоянной скоростью

Для установления механизмов термоокислительной деструкции в изучаемых композициях рассчитаны энергия активации, предэкспоненциальный фактор и показатель порядка реакции. С этой целью были задействованы кинетические модели [29–37], основанные на температурной зависимости для скорости процесса V , величины степени превращения в виде соотношения $W = 1 - \alpha$, скорости изменения степени превращения полимера dW/dt в условиях нагревания образца с постоянной скоростью β . Такой подход к решению проблемы ранее был использован авторами в работах [20, 31].

Согласно существующим в термокинетике представлениям, скорость изменения степени превращения за единицу времени t равна:

$$V = dW/dt = k(T)f(\alpha), \quad (2)$$

т.е. выражение (2) включает температурную зависимость двух параметров – константы скорости реакции и конверсионной составляющей. Температурная зависимость константы скорости реакции $k(T)$ подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT),$$

где T – абсолютная температура (К), R – универсальная газовая постоянная.

Конверсионная составляющая $f(\alpha)$ может быть представлена выражением:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n = W^n$$

С учетом температурной зависимости для $k(T)$ и $f(\alpha)$ уравнение (2) можно представить следующим образом:

$$V = dW/dt = AW^n \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

или в логарифмическом виде:

$$\ln V = \ln(-dW/dt) = \ln A + n \ln W - E/RT \quad (4)$$

Обычно для неизотермического режима при постоянной скорости нагревания ($\beta = \text{const}$) уравнение (3) применяют в дифференциальном или интегральном виде. В настоящей работе использованы модели Фримена–Кэррола [30], основанные на дифференциальной форме уравнения (4):

$$\Delta \ln V = \Delta \ln(-dW/dt) = n \Delta \ln W - (E_a/R) \Delta(1/T) \quad (5)$$

Для определения значений энергии активации и порядка протекающих реакций были применены две модификации уравнения (5) в виде

$$(\Delta \ln V)/(\Delta(1/T)) = n [D \ln W / \Delta(1/T)] - (E/R) \quad (6)$$

$$(\Delta \ln V)/(\Delta \ln W) = n + E[-\Delta(1/T)/R (\Delta \ln W)] \quad (7)$$

Величины n и E_a получают из графиков в координатах

$$(\Delta \ln V)/(\Delta(1/T)) = f[\Delta \ln W / \Delta(1/T)] \quad (8)$$

$$[(\Delta \ln V)/(\Delta \ln W)] = f[-\Delta(1/T)/R (\Delta \ln W)]. \quad (9)$$

Здесь наклон прямолинейной зависимости (8) соответствует порядку реакции n , отсечение при $[\Delta \ln W / \Delta(1/T)] = 0$ дает значение $-E/R$; в выражении (9) значение наклона равно E_a , отсечение $-n$.

Зависимости (8) и (9) были получены для всех исследованных образцов. На рис. 4 приведены примеры кинетических кривых для образцов эпоксидных композиций ЭД-20+ДАДФС, отвержденных при 200, 180°C и в ступенчатом режиме (кривые 1–3 соответственно). В табл. 2 представлены кинетические параметры, определенные из указанных зависимостей.

Экспериментальные данные демонстрируют, что, во-первых, графики указанных зависимостей представляют собой линейные анаморфозы, состоящие из нескольких участков, которые отличаются положением на температурной шкале и наклонами, т.е. разными E_a (рис. 4). Из отсечений этих участков следует, что помимо отличий в величинах энергии активации указанные температурные области соответствуют различным значениям порядка реакции n , следовательно, их можно отнести к разным стадиям термоокислительной деструкции, отличающимся кинетическими параметрами. Во-вторых, в табл. 2 видны различия между величинами кинетических параметров, описывающих процессы, протекающие на начальной (до $\alpha \sim 10-15\%$) и на более глубокой стадиях термоокисления. У всех изученных композиций начальная стадия деструкции отличается аномально высокими значениями энергии активации (от 600 до 1000 кДж/моль) и порядка реакции ($n \gg 5$). При более глубокой степени превращения образца в высокотемпературной области величины энергии активации и порядка

реакции существенно уменьшаются. Причем на кинетической кривой можно выделить не один, а два участка с разными E_a в зависимости от природы и структуры образцов. Например, у всех изученных композиций, отвержденных при 200°C, а также у ненаполненных образцов, отвержденных при 180°C и в ступенчатом режиме высокотемпературная область имеет по два значения E_a и n (табл. 2). Модифицированные образцы, отвержденные при 180°C и в ступенчатом режиме, характеризуются одной величиной высокотемпературной E_a и n .

С целью уточнения величин кинетических параметров термоокислительной деструкции были использованы модели Фридмана и Озавы, [30–36]. В соответствии с моделью Фридмана–Озавы для получения кинетических параметров уравнение (4) преобразовывали применительно к постоянной скорости нагревания для реакции псевдопервого порядка. Был использован график линейной зависимости скорости превращения полимера от температуры в координатах

$$\ln[-dW/dt]/W = f(-1/RT), \quad (10)$$

где наклон линии равен E_a .

В отличие от дифференциальных моделей анализа кинетики процессов модель Коатса и Редферна использует интегральное уравнение

$$\begin{aligned} \lg[-\ln W/T^2] = \\ = \lg(AR/\beta E) [1 - (2RT/E)] - E/2.303RT \end{aligned}$$

В настоящей работе значения E_a были определены из наклонов прямых на графиках зависимостей в координатах

$$\lg[-\ln W/T^2] = f(1/RT) \quad (11)$$

Были получены кривые зависимостей с применением моделей Фридмана–Озавы и Коатса–Редферна. Примеры последних для ненаполненных и наполненных полиэфиримида и ПСФ образцов, отвержденных при 200°C (рис. 5). Как видно, и в этом случае экспериментальные точки ложатся на прямую линию с перегибом, соответствующим низкотемпературному с высоким значением E_a и высокотемпературному с низким значением E_a участкам на температурной шкале, аналогично зависимостям (8)–(9) модели Фридмана–Кэрролла.

Кинетические параметры, характеризующие термоокислительную деструкцию изученных образцов, рассчитанные с помощью указанных моделей, приведены в табл. 3. Сопоставление данных этой таблицы демонстрирует удовлетворительное совпадение значений кинетических параметров, полученных для одних образцов. Различия между кинетическими параметрами процессов, протекающих на начальной и на более

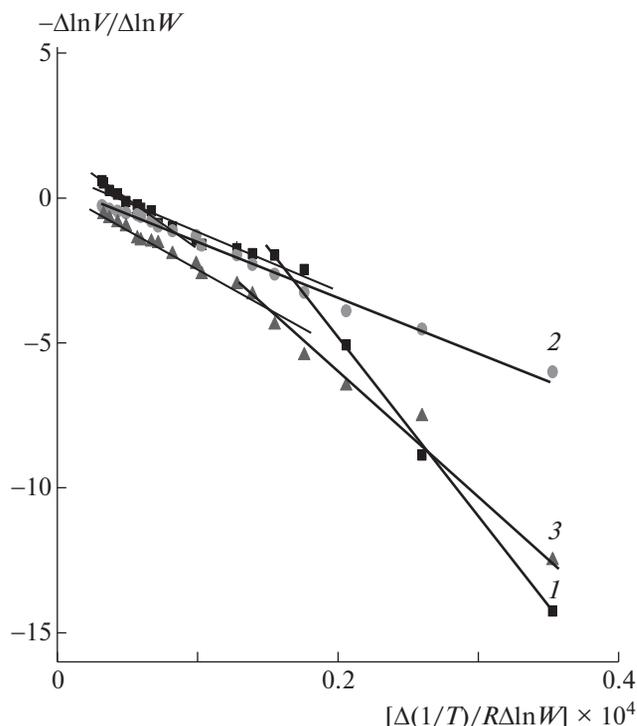


Рис. 4. Кинетические кривые температурной зависимости, описывающие термоокислительную деструкцию с помощью модели Фридмана и Кэрролла в координатах $[(\Delta \ln V)/(\Delta \ln W)] = f[-\Delta(1/T)/R(\Delta \ln W)]$, для образцов ЭД-20+ДАДФС, предварительно отвержденных при 200 (1) и 180°C (2) в течение 12 ч, при 160–180–200°C в течение 2–4–2 ч (3).

глубокой стадиях термоокислительной деструкции всех изученных образцов эпоксиаминных полимеров, подтверждает, что этот процесс складывается из нескольких разных стадий.

Анализ параметров, полученных в работе, позволяет отметить высокие значения величин E_a , определенные для каждой из стадий, что указывает на эффективность данного параметра $E_{a, \text{эфф}}$. Эти стадии включают несколько процессов или различных реакций. Значение $E_{a, \text{эфф}}$ является суперпозицией E_a этих реакций. Можно полагать, что аномально высокие значения кинетических параметров деструкции, включая энергию активации процесса, протекающего до степени превращения полимера $\alpha \sim 10\text{--}15\%$ (600–1000 кДж/моль), высокие величины порядка реакции ($n \gg 5$), а также высокие значения предэкспоненты (табл. 4) обусловлены наложением диффузионных процессов на протекание химических реакций. При этом диффузионные процессы лимитируют эту стадию процесса. Значительное понижение величин $E_{a, \text{эфф}}$ (до 400–200 кДж/моль и ниже), A и n (до 1.0–0.2) после перегиба на кинетических кривых при ~20%-ной степени превращения означает, что на этом этапе термоокисления эффектив-

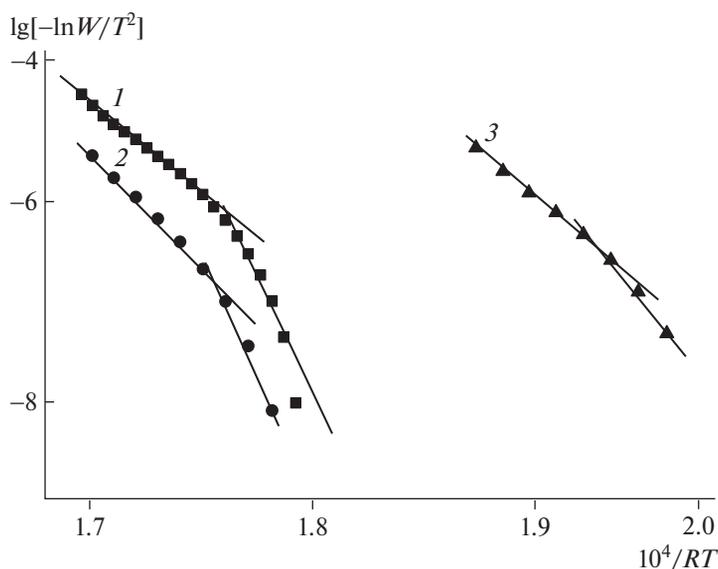


Рис. 5. Кинетические кривые температурной зависимости, описывающие процесс термоокислительной деструкции с помощью модели Коатса–Редферна в координатах $\lg[-\ln W/T^2] = f(1/RT)$, для образцов ЭД-20+ДАДФС (1), ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид (2) и ЭД-20+ДАДФС+ПСФ (3), отвержденных при 200°C в течение 12 ч.

ные значения параметров связаны с протеканием химических реакций. Диффузионные процессы могут быть вызваны релаксационными процессами размораживания сегментальной подвижности макроцепей в узлах сетки, движением активных частиц, участвующих в химических реакциях, а также торможением подачи кислорода в зону реакции частицами и (или) молекулами наполнителя.

Наиболее высокое значение $E_{a,эфф}$ и n у образцов, отвержденных при 200°C (табл. 2), можно объяснить высокой плотностью сетки, звенья макроцепей которой имеют низкую сегментальную подвижность [3, 7, 8, 17, 20, 37]. Причем наблюдается тенденция к некоторому увеличению начальных значений энергии активации образцов ЭД-20+ДАДФС, наполненных полиэфиримидом и ПСФ. У образцов с более рыхлой сеткой, сформировавшейся при 180°C и в ступенчатом режиме отверждения, величины $E_{a,эфф}$ существенно ниже, чем у отвержденных при 200°C (табл. 2). При этом E_a образцов, содержащих ПСФ, ниже чем у исходной композиции ЭД-20+ДАДФС и у композиции, содержащей полиэфиримид (табл. 3). У системы ЭД-20+ДАДФС с полиэфиримидом начальные значения энергии активации образцов, отвержденных при 180°C $E_a = 775$ кДж/моль, в ступенчатом режиме — 973 кДж/моль. У образцов ЭД-20+ДАДФС, отвержденных при 180°C, E_a равна 588 кДж/моль, в ступенчатом режиме 915 кДж/моль. У образцов, наполненных ПСФ и отвержденных при 180°C,

E_a составляет 485 кДж/моль, отвержденных в ступенчатом режиме — 530 кДж/моль.

Следует отметить, что более высокие значения эффективных кинетических параметров у образцов, предварительно отвержденных при 200°C, соответствуют торможению термоокислительной деструкции на начальной стадии, например, в периоде индукции обусловлены меньшей активностью этих образцов, меньшей величиной изменения удельной теплоемкости ΔC_T , более высокой начальной температурой. Снижение этих эффектов у образцов с меньшей плотностью сетки указывает на значительную роль структурных параметров именно на начальной стадии термоокисления эпоксиаминных композиций.

Из анализа данных, представленных в табл. 3 для образцов различной совместимости компонентов и отвержденных в разных режимах, следуют существенные различия в степенях превращения полимера и показателях порядка реакции, обнаруживаемые в области высоких значений температуры после степени превращения $\alpha > 15$ –20%. Существование нескольких перегибов на кинетических кривых по-видимому обусловлено наложением разных по механизму реакций, протекающих в полимере одновременно.

На первой стадии, соответствующей глубине превращения полимера больше 20%, значения энергии активации приближаются к 250–300 кДж/моль, что характерно для процесса разрушения связей С–С [38], показатель реакции стремится к 1.0 или 0.6–0.7. На втором высоко-

Таблица 3. Значения эффективной энергии активации процессов термоокислительной деструкции в эпоксидных композициях, наполненных полиэфиримидом и ПСФ, полученные с применением разных кинетических моделей

Режим отверждения		Уравнение Фримена и Кэрролла ($\Delta \ln V)/(\Delta \ln W) = n + E[-\Delta(1/T)/R(\Delta \ln W)]$			Уравнение Фридмана $\ln[-(dW/dt)/W] = f(-1/RT)$			Уравнение Коатса и Редферна $\lg[-\ln W/T^2] = f(1/RT)$				
$T, ^\circ\text{C}$	время, ч	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta\alpha, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$	n	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta\alpha, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$	A, c^{-1}	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta\alpha, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$
ЭД-20+ДАДФС												
160–180–200	2–4–2	393–417	0.4–12.0	540 ± 50	>5	393–420	0.4–12.0	500 ± 50	2×10^{34}	393–420	0.4–12.0	336 ± 50
		420–444	12–68	280 ± 10	1.0	420–444	12–78	330 ± 10	1×10^{24}	420–444	12–68	282 ± 10
180	12	396–420	1.2–12.0	588 ± 50	>5	396–420	1.2–12.0	387 ± 50	1.5×10^{25}	396–420	1.2–12.0	430 ± 50
		420–436	12–78	290 ± 10	0.7	420–436	12–78	253 ± 10	1.6×10^{15}	420–436	12–78	202 ± 10
200	12	397–420	1–12	857 ± 50	>5	397–421	1–12	755 ± 50	2×10^{54}	397–420	1–12	809 ± 50
		420–436	12–78	275 ± 10	0.7	420–436	12–78	370 ± 10	2×10^{24}	420–436	12–78	423 ± 10
ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид												
160–180–200	2–4–2	352–376	0.4–8.0	773 ± 50	>5	352–376	0.4–8.0	360 ± 50	8.4×10^{26}	352–376	0.4–8.0	282 ± 50
		376–416	8–73	212 ± 10	1.0	376–416	8–73	270 ± 10	1.7×10^{18}	376–416	8–73	110 ± 10
180	12	352–376	0.6–4.0	810 ± 50	>5	352–376	0.6–4.0	385 ± 50	4.6×10^{28}	352–376	0.6–4.0	492 ± 50
		376–433	4–77	162 ± 10	1.0	376–433	4–77	230 ± 10	1.6×10^{15}	376–433	4–77	262 ± 10
200	12	412–426	5–41	512 ± 50	1	412–426	5–41	510 ± 50	1.2×10^{39}	412–426	5–41	540 ± 50
		426–440	41–77	210 ± 10	0.75	426–440	41–77	260 ± 10	6.4×10^{17}	426–440	41–77	260 ± 10
ЭД-20+ДАДФС+ПСФ												
160–180–200	2–4–2	291–307	0.6–9.0	612 ± 50	>5	291–307	0.6–9.0	402 ± 50	1×10^{33}	291–307	0.6–9.0	280 ± 50
		307–331	9–66	280 ± 10	1	307–331	9–66	297 ± 10	3.8×10^{22}	307–331	9–66	187 ± 10
180	12	328–340	0.5–8.0	500 ± 50	5	328–340	0.5–8.0	493 ± 50	7.5×10^{33}	328–340	0.5–8.0	390 ± 50
		340–370	8–68	315 ± 10	0.5	340–368	8–68	340 ± 10	1.4×10^{22}	340–368	8–68	173 ± 10
200	12	341–357	2–9	500 ± 50	2.8	341–357	1–9	730 ± 50	4.3×10^{58}	–	–	–
		357–370	9–76	260 ± 10	0.2	357–370	9–76	430 ± 10	2.3×10^{33}	350–369	9–76	437 ± 50

Таблица 4. Кинетические параметры термоокислительной деструкции фракций, отвержденных исходной ЭД+ДАДФС, а также наполненных полиэфиримидом и ПСФ

Стадия термоокислительной деструкции	Режим отверждения		Параметры термоокислительной деструкции			
	$T, ^\circ\text{C}$	время, ч	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$
ЭД-20+ДАДФС						
I	160–180–200	2–4–2	356–380	0.5–4.0	430	10^{31}
	180	12	401–410	5–29	330	10^{23}
	200	12	412–424	7–22	361	10^{31}
II	160–180–200	2–4–2	380–412	4.0–29.2	250	10^{17}
	180	12	410–430	30–50	270	10^{13}
	200	12	425–449	22–62	254	10^{19}
III	160–180–200	2–4–2	412–444	29.1–78.0	157	10^{11}
	180	12	429–438	52–72	165	10^{10}
	200	12	449–459	62–97	176	10^{12}
IV	160–180–200	2–4–2	449–459	80–97	94	10^5
	180	12	438–450	72–90	96	10^5
	200	12	–	–	–	–
ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид						
I	160–180–200	2–4–2	360–368	1.8–4.5	360	10^{26}
	180	12	360–368	1.5–4.5	300	10^{29}
	200	12	412–420	7.0–22.0	361	10^{29}
II	160–180–200	2–4–2	368–384	4.5–14.5	244.5	10^{17}
	180	12	368–377	4.5–14.5	180.5	10^{15}
	200	12	420–428	22.0–49.0	292.0	10^{19}
III	160–180–200	2–4–2	384–400	14.5–37.0	222	10^{15}
	180	12	377–388	14.5–37.0	100	10^8
	200	12	428–438	50.0–97.5	213	10^{15}
IV	160–180–200	2–4–2	400–424	37.0–97.0	166	10^{10}
	180	12	388–428	58–80	70	10^5
	200	12	–	–	–	–
ЭД-20+ДАДФС+ПСФ						
I	160–180–200	2–4–2	380–400	3.0–13.3	273	10^{19}
	180	12	380–400	3.0–16.0	341	10^{27}
	200	12	406–418	10.0–35.2	423	10^{30}
II	160–180–200	2–4–2	400–420	13.0–42.0	180	10^{15}
	180	12	400–420	3.3–42.5	218	10^{15}
	200	12	412–426	35.0–56.0	231	10^{17}
III	160–180–200	2–4–2	420–440	42.5–88.0	157	10^{10}
	180	12	418–426	42.5–88.0	160	10^{13}
	200	12	420–440	56.0–88.0	178.5	10^{12}
IV	160–180–200	2–4–2	438–448	88.0–97.0	62.5	10^4
	180	12	438–448	88.0–97.0	62.5	10^4
	200	12	438–448	85.0–97.0	70.0	10^5

температурном интервале величина n находится в пределах 0.5–0.3, E_a имеет существенно более низкое значение (82–90 кДж/моль и соответствует радикально-цепному процессу термоокислительной деструкции [38]). У образцов, содержащих полиэфиримид и ПСФ, отвержденных в условиях формирования “рыхлой” сетки, роль ингибирующей или иницирующей способности наполнителя можно установить при высоких степенях превращения полимера.

Для более детального исследования наполненных эпоксиаминных композитов было принято, что брутто-процесс термоокислительной деструкции складывается из нескольких независимых экзотермических реакций. При этом распределение температуры в пределах образца единообразно, время потери тепла линейно с температурой в разных фракциях полимерного вещества, т.е. в реактантах 1, 2, 3 ... j , тогда пользуясь моделями, предложенными в работах Мухиной [39, 40], процесс можно представить следующей схемой:

$$d[\text{RH}_1]/dt = f_1(\theta_1, C_1, t_1)$$

$$d[\text{RH}_2]/dt = f_2(\theta_2, C_2, t_2)$$

$$d[\text{RH}_3]/dt = f_3(\theta_3, C_3, t_3)$$

$$d[\text{RH}_4]/dt = f_4(\theta_4, C_4, t_4)$$

Здесь в композиции ЭД-20, отвержденной ДАДФС с наполнителями полиэфиримида или ПСФ, $[\text{RH}]$ – суммарная концентрация реакционноспособных активных центров, участвующих в процессе деструкции; $[\text{RH}_1]$ – $[\text{RH}_4]$ – концентрация концевых групп эпоксидного полимера, звеньев в узлах сетки, звеньев в межузельных цепях, реакционно-способных групп в модификаторах соответственно; θ_{1-4} – кинетические параметры реакций распада связей; t – время распада.

Композиция наполненного эпоксидного полимера – система гетерогенная, кинетические уравнения включают параметры энергии активации и предэкспоненты, являющиеся не постоянными величинами [41]. В системах существует обмен свободной валентностью между различными активными центрами, осуществляется межмолекулярная передача кинетических цепей окисления и деструкции. Высокомолекулярная природа и особенности сетчатой структуры создают ограничение для перераспределения энергии между активными центрами и реакционно-способными функциональными группами. В результате возникает распределение реакционных центров по кинетическим параметрам. Для таких систем кинетическая кривая $C(t)$ определяется как интеграл:

$$[\text{RH}](t) = \int_0^k G(k, t) f(k) dk,$$

где $f(k)$ – функция распределения по константам скорости; $G(k, t)$ – система обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, моделирующих кинетику для отдельных кинетических ансамблей.

Для анализа кинетических кривых и получения распределения кинетических параметров предложена система интегральных уравнений, моделирующих полихронный процесс:

$$[\text{RH}_1](t) = \int_0^k G_1(k, t) f_1(k) dk,$$

.....

$$[\text{RH}_j](t) = \int_0^k G_j(k_i, t) f_j(k_i) \Delta k_i$$

Вместо каждого из интегралов можно записать их сумму:

$$[\text{RH}_j](t) = \sum_0^k G_j(k, t) f_j(k) dk$$

в дифференциальном виде по времени

$$\frac{d[\text{RH}_j]}{dt} = \sum_0^k \frac{dG_j(k_i, t)}{dt} f_j(k_i) \Delta k_i.$$

Здесь $d[\text{RH}_j]/dt$ – скорость j -той реакции, $d\Delta H_j/dt$ – часть уравнения, моделирующая деструкцию j -той компоненты эпоксидной композиции.

В соответствии с данной моделью уравнение теплового баланса можно записать в виде

$$[\text{RH}_j] dT/dt = [\text{RH}_1] \Delta H_1 A_1 \exp(-E_1/RT) f(\alpha_1) + \\ + [\text{RH}_2] \Delta H_2 A_2 \exp(-E_2/RT) f(\alpha_2) + \dots = \\ = [\text{RH}_j] \Delta H_j A_j \exp(-E_j/RT) f(\alpha_j) - \alpha s/V(T - T_0)$$

Расход реактантов $[\text{RH}_1]$, $[\text{RH}_2]$... $[\text{RH}_j]$ можно представить в виде относительной величины – степени превращения компонента α . Расход реактантов можно описать уравнениями:

$$-d\alpha_1/dt = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) f(\alpha_1)$$

$$-d\alpha_2/dt = A_2 \exp(-E_{a2}/RT) f(\alpha_2)$$

.....

$$-d\alpha_j/dt = A_j \exp(-E_{aj}/RT) f(\alpha_j)$$

Изменение температуры среды

$$T_0 = T_j + \beta t$$

Начальные условия: $T = T_0 = T_i$ и $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_j = 0$ при $t = 0$; ΔH_j – тепловой эффект j -той реакции; E_{aj} – энергия активации j -того реактанта; A_j – предэкспонента Аррениуса для j -той реакции или частотный фактор; $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_j$ – степень превращения фракции 1, 2, 3, ... j -того реактанта во времени t ; αs – коэффициент теплопереноса.

Значения параметров с индексом j относятся к реакциям 1, 2, 3, ... j .

Из кинетических кривых тепловыделения каждого из образцов были выделены отдельные участки (стадии). Задачу определения температурного интервала, вводимого в уравнение теплового баланса, решали методом Тихонова [42]. Для выделенных участков получены зависимости скорости изменения степени превращения от времени и температуры, рассчитаны значения E_{aj} и частотного фактора A_j . Результаты расчета представлены в табл. 4. Рассчитанные величины α , E_{aj} и A_j , характеризующие каждый компонент (фракцию) эпоксидной композиции, который участвует в реакции соответственно своей локальной структуре, описывает процесс разрушения связей, отличающихся своей активностью по отношению к кислороду, его механизм, и вносят соответствующий вклад в брутто-процесс. Соответственно, количество фракций и их параметры различаются в зависимости от структуры образца и природы наполнителя. Число фракций согласуется с набором тех реакций, которые могут происходить в образце. Анализ величин E_a и A , характеризующих каждую фракцию, позволяет заключить, что термоокислительная деструкция изучаемых композиций может включать три и более последовательных процессов в зависимости от образца. Причем основной вклад в термоокислительную деструкцию всех образцов обусловлен разрушением связей С–С эпоксидного связующего. Например, у образца исходного ЭД-20+ДАДФС, имеющего плотную сетку (отвержденного при 200°C), деструкция протекает в три стадии, у образцов, имеющих рыхлую сетку, – в четыре. Первая фракция, которая может включать до 30% разрушенных цепей, проявляется в температурном интервале 350–420°C с величинами E_a , равными 330 ± 50 кДж/моль и $A \sim 10^{22-27}$. Вторая фракция, приходящаяся на 30–50% полимера, имеет более низкие величины $E_a = 270 \pm 20$ кДж/моль и $A = 10^{17-18}$, и наконец третья ($\alpha = 50-80\%$) и четвертая ($\alpha = 80-97\%$) фракции соответствуют $E_a = 175 \pm 20$, $A = 10^{11-12}$ и 85 ± 15 кДж/моль при $A = 10^{5-8}$. Величины параметров окисления первой фракции указывают на то, что процесс, протекающий на этой стадии, можно отнести к разрушению полимера, инициированному макрорадикалами [38]. Накопление перенапряженных цепей и разрыв слабых связей с образованием макрорадикалов может происходить в периоде индукции.

В интервале температуры 350–400°C вероятна реакция изомеризации эпоксидной группы в карбонильную, которая сопровождается экзотермическим эффектом; величина E_a этой реакции составляет 214 кДж/моль [38]. Этот же этап процесса может относиться к разрушению активных

связей в стыках между цепями, локализованными в сетке и межцепными связями, которые способны разрушаться с энергией активации 185–223 кДж/моль [38]. Исходя из параметров четвертой стадии, она обусловлена радикально-цепным процессом термоокислительной деструкции цепей отвержденной эпоксидной смолы. Данный процесс характеризуется энергией активации от ~92 до 120 кДж/моль [38]. Важно отметить, что в ходе термоокисления через промежуточные радикалы происходит передача кинетической цепи либо на алифатическую связь в межузловых цепях, либо в реакции внутримолекулярного замещения в ароматическое ядро. Более высокие значения E_a и предэкспонент разных фракций, по-видимому, обусловлены высокой плотностью сетки и низкой сегментальной подвижностью межузельных цепей. Величины данных параметров указывают на возможность протекания процессов с промежуточными радикалами, обеспечивающими реализацию передачи кинетической цепи окисления на связи С–С, включенные в ароматическое звено, или в межузловые алифатические цепочки.

У образцов с наполнителями характер изменения кинетических параметров при переходе от одной фракции к другой в ходе термоокислительной деструкции, а также интервалы, в пределах которых изменяются величины E_a и A , аналогичны немодифицированным эпоксиаминным полимерам. Это, по-видимому, указывает на преимущественное протекание процесса разрушения эпоксидной матрицы. При этом наблюдаемые изменения параметров E_a и A могут быть связаны со скоростью подачи кислорода или переноса свободной валентности радикалами эпоксидной матрицы к активным центрам или функциональным связям наполнителей. Также наполнитель может изменять параметры процесса за счет участия радикалов в ингибировании цепного процесса в случае полиэфиримида или его инициировании в случае ПСФ.

Плотность эпоксидного полимера может изменяться вследствие локализации наполнителя между узлами формирующейся сетки. Так как отверждение эпоксидного связующего в присутствии полиэфиримида приводит к формированию лабильных физических связей, реализуется защита узлов формирующейся сетки от напряжения, которое может в ней возникать. Это приводит к преимущественному разрыву связей в межузельных мостиках и к переходу процесса деструкции в цепное окисление алифатических связей. Локализация наполнителя полиэфиримида между узлами сетки увеличивает плотность полимера растет диффузионный коэффициент, что несколько увеличивает отрицательную энергию

активации для второй–четвертой фракций полимера, т.е. снижает скорость процесса (табл. 4).

В образце, содержащем ПСФ, последний распадается на радикалы и инициирует их образование в эпоксидной матрице в периоде индукции термоокисления, сокращая последний. Вследствие того, что система совместимая, кинетически контролируемые реакции деструкции связей С–С быстро переходят в цепной процесс окисления, скорее всего, более подвижных алифатических участков межзольных цепей. Иницирование деструкции может происходить за счет распада гидропероксидов, накопившихся при термоокислении связей С–Н алифатических участков в межзольных мостиках. Это резко уменьшает отрицательную энергию активации, что указывает на увеличение скорости процесса.

В ходе термоокисления через промежуточные радикалы возникает передача кинетической цепи либо на алифатическую связь в межзольных цепях, либо в реакции внутримолекулярного замещения в ароматическое ядро. При передаче кинетических цепей появляются слабые связи, ускоряющие разрывы цепей [38]. Для более детального установления влияния наполнителей на механизм термоокисления эпоксиаминного полимера необходимо выявление реакций, которые могут происходить в исследуемых образцах эпоксиаминных композиций с наполнителями полиэфиримидом и ПСФ. С этой целью была осуществлена регистрация состава нелетучих продуктов их окисления.

Нелетучие продукты окисления

Методом ИК-спектроскопии был определен состав нелетучих продуктов, накапливающихся в пленочных образцах композиций при термоокислении в изотермических условиях. В качестве основных продуктов были выбраны эпокси-, карбонильные и гидроксилсодержащие продукты. Состав этих продуктов проанализирован из величины интенсивностей полос при 915, 1725 и 3450 см^{-1} , отвечающих за колебания эпокси-, $>\text{C}=\text{O}$ и OH -групп соответственно. Для каждого из образцов оценены изменения содержания отдельных групп и соотношений между ними в зависимости от длительности окисления. Анализ данных показал различия в составе продуктов на количественном уровне и в кинетике изменения их содержания в ходе процесса (табл. 5). Как видно, на состав продуктов оказывает влияние природа наполнителя и строение сетки. Явно различаются образцы с плотной и рыхлой сеткой. Так, например, при окислении образца исходной эпоксиаминной композиции с плотной сеткой (отвержденного при 200°C в течение 12 ч), концентрации OH - и эпоксидной групп монотонно понижаются и за 24 ч падают в ~2 и 3 раза соответ-

ственно, а группы $>\text{C}=\text{O}$ в первые 12 ч окисления растут в 4.4 раза, затем при более глубоком окислении не изменяются. У рыхлого образца, отвержденного при 180°C, содержание OH - и эпокси-групп падает за 24 ч в 1.4 раза, а карбонилсодержащих – возрастает в 17.5 раза в первые 12 ч, после не меняется. У образца, отвержденного в ступенчатом режиме, содержание групп OH понижается в 1.2 раза за первые 12 ч, эпокси-групп монотонно уменьшается в ~1.6 раза за 24 ч. При этом содержание групп $>\text{C}=\text{O}$ монотонно увеличивается в 4 раза.

Введение модификаторов оказывает влияние на механизм процесса. Изменение состава продуктов в ходе окисления осуществляется медленнее. Окисление образца ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид, имеющего плотную сетку (отвержденного при 200°C), в течение 24 ч приводит к уменьшению содержания OH - и эпоксидных групп в ~1.3 раза, и увеличению групп $>\text{C}=\text{O}$ в 1.1 раза. У образцов с рыхлой структурой, отвержденных при 180°C и в ступенчатом режиме, за 24 ч окисления содержание групп OH снижается в 1.6–1.9 раза, эпокси-групп 1.1–1.5 раза, а групп $>\text{C}=\text{O}$ увеличивается в 1.6–2.0 раза.

У образца ЭД-20+ДАДФС+ПСФ с плотной сетчатой структурой окисление в течение 24 ч образца практически не изменяет содержания гидроксильных групп, приводит к уменьшению содержания эпоксидных групп при их росте групп $>\text{C}=\text{O}$ в 2.3 раза (табл. 5). У образцов, имеющих рыхлую сетку, изменение состава продуктов более явно выражено. За 24 ч окисления у образцов, отвержденных при 180°C и в ступенчатом режиме, соответственно снижается содержание групп OH в 1.7 и 3.1 раза, эпоксидных групп в 3.2 и 2.3 раза и растет содержание карбонильных групп в 1.9 и 5.3 раза.

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы.

Во-первых, во всех эпоксиаминных образцах с ростом глубины процесса наблюдается снижение содержания гидроксильных и эпоксидных групп при увеличении содержания карбонильных. Наибольшее изменение концентрации групп $>\text{C}=\text{O}$ наблюдается у образца с рыхлой сеткой, а эпоксидных и гидроксильных групп – у образца с плотной сеткой (табл. 5).

Во-вторых, видно изменение соотношения между концентрацией функциональных групп с ростом глубины термоокислительного процесса, что может указывать на изменение механизма реакций деструкции.

На основании соотношений между различными функциональными группами, полученных для всех изученных образцов (табл. 5), были выделены основные типы реакций, способных развиваться в изученных образцах эпоксидного по-

Таблица 5. Содержание продуктов окисления при 180°C композиций на основе ЭД-20 и ДАДФС с наполнителями полиэфиримид и ПСФ. Данные ИК-спектроскопии

Режим отверждения		Время окисления, ч	Нелетучие продукты деструкции			Соотношения между содержанием функциональных групп			
T, °C	время, ч		D ₃₄₅₀ /D ₁₈₄₀ (-ОН)	D ₁₇₂₅ /D ₁₈₄₀ (>C=O)	D ₉₁₅ /D ₁₈₄₀ (эпоксид)	$\frac{D_{>C=O}}{D_{ОН}}$	$\frac{D_{>C=O}}{D_{эпоксид}}$	$\frac{D_{эпоксид}}{D_{эпоксид}^0}$	$\frac{D_{>C=O}}{D_{>C=O}^0}$
ЭД-20+ДАДФС									
160–180–200	2–4–2	0	8.1	2	1.1	0.25	0.14	1.0	1.0
		12	6.7	3.6	1.0	0.54	0.15	0.90	1.80
		24	6.7	7.9	0.7	1.18	0.10	0.64	3.95
180	12	0	9.8	0.4	1.4	0.041	0.14	1.0	1.0
		12	9.0	7.0	1.1	0.78	0.12	0.80	17.5
		24	7.0	7.0	1.0	1.0	0.14	0.70	17.5
200(окисление при 200°C)	12	0	11.0	2.6	2.2	0.24	0.20	1.0	1.0
		12	7.9	11.5	1.0	1.45	0.13	0.45	4.42
		24	5.3	11.5	0.7	2.17	0.13	0.32	4.42
ЭД-20+ДАДФС+полиэфиримид									
160–180–200	2–4–2	0	9.0	3.7	1.5	0.41	0.17	1.0	1.0
		12	7.5	4.4	1.4	0.59	0.19	0.93	1.20
		24	5.5	6.0	1.3	1.09	0.24	0.87	1.62
180	2–4–2	0	5.4	3.2	0.6	0.59	0.11	1.0	1.0
		12	3.5	4.2	0.5	1.20	0.14	0.83	1.30
		24	2.8	6.6	0.4	2.36	0.14	0.67	2.10
200(окисление при 200°C)	2–4–2	0	5.5	4.3	1.1	0.78	0.20	1.0	1.0
		12	4.6	4.7	1.0	1.02	0.22	0.90	1.09
		24	4.3	4.8	0.8	1.12	0.19	0.73	1.12
ЭД-20+ДАДФС+ПСФ									
160–180–200	2–4–2	0	11.5	1.0	2.3	0.09	0.20	1.0	1.0
		12	9.0	2.5	1.4	0.28	0.16	0.61	2.50
		24	3.7	5.3	1.0	1.43	0.27	0.43	5.30
180	2–4–2	0	7.8	2.0	1.6	0.26	0.21	1.0	1.0
		12	5.5	3.0	1.0	0.55	0.18	0.62	1.50
		24	4.6	3.8	0.5	0.83	0.11	0.31	1.90
200(окисление при 200°C)	2–4–2	0	2.7	1.2	1.4	0.44	0.52	1.0	1.0
		12	2.5	2.0	1.3	0.80	0.52	0.93	1.67
		24	2.5	2.8	0.6	1.12	0.24	0.43	2.30

Примечание: D⁰ – относится к исходному содержанию функциональных групп.

лимера при термоокислении в изотермическом режиме.

Это прежде всего падение содержания эпоксидных и рост карбонильных групп, обусловлен-

ное изомеризацией эпоксидных групп в карбонильные.

Накопление ОН- и >C=O-групп соответствует развитию радикально-цепного процесса термо-

окисления и термоокислительной деструкции через гидропероксид, что характерно для полиолефинов, по-видимому, этот процесс локализован в межузловых звеньях.

Наконец, уменьшение концентрации эпокси- и ОН-групп соответствует разрушению связей С—С при радикально-цепной передаче кинетических цепей радикалами, образующимися при распаде гидропероксида.

Из изменения соотношений между различными функциональными группами в изучаемых образцах можно заключить, что степень отверждения оказывает существенное влияние на механизм реакций. У недоотвержденных образцов преобладает термоокисление и термоокислительная деструкция. Это наблюдается у образцов, отвержденных в дробном режиме и при 180°C. У образцов с плотной сеткой (отверждение при 200°C, 12 ч) термоокислительная деструкция замедлена и преобладают процессы распада связей С—С.

Введение наполнителей в эпоксиаминную композицию изменяет состав функциональных групп, скорость их накопления и соотношение между концентрациями в окисленных образцах. Что указывает на изменение механизма термоокислительного процесса.

Как видно из табл. 5, модификация ЭД-20+ДАДФС по-разному изменяет скорость расходования ОН- и накопления >С=О-групп. У образцов с плотной сеткой, отвержденной при 200°C, концентрация групп ОН слабо изменяется у образца с полиэфиримидом и практически не изменяется с ПСФ. При этом скорость накопления групп >С=О, у образца, содержащего ПСФ, больше по сравнению с ПЭИ. Модификация эпоксиаминного полимера увеличивает соотношение между содержанием групп >С=О и ОН при снижении скорости расходования гидроксилсодержащих групп.

У образцов с плотной сеткой, отвержденных при 200°C, содержащих полиэфиримид и ПСФ, скорость расходования групп ОН и накопления >СО ниже, по сравнению с ненаполненным образцом.

У образцов с рыхлой сеткой, отвержденных при 180°C, соотношения $[\text{>C=O}]/[\text{>C=O}]_0$ за 24 ч окисления у образцов, модифицированных ПСФ и полиэфиримидом, увеличиваются в 1.90 и 2.06 соответственно, против 17.5 раза у немодифицированного образца. В то же время, соотношения $[\text{ОН}]/[\text{ОН}]_0$ уменьшаются в 1.9 и 1.7 раза соответственно при соотношении, равном 1.4 у немодифицированного образца. На основании полученных данных можно утверждать, что модификация эпоксиаминного полимера изменяет механизм процесса передачи кинетических цепей при его термоокислении. Изменение соотношения между содержанием групп $[\text{>C=O}]$ и $[\text{ОН}]$ в ходе тер-

моокислительной деструкции в модифицированных образцах может указывать на преобладание в них процесса, протекающего по радикально-цепному механизму, в котором превалирует внутримолекулярная передача кинетических цепей окисления, скорее всего, внутри межузловых алифатических мостиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matějka L., Dukh O., Kolařík J. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1449.
2. Sun S., Sun P., Liu D. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 2. P. 913.
3. Novikov G.F., Rabenok E.V., Bogdanova L.M., Irzhak V.I. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 741.
4. Сайфутдинова М.В., Михальчук В.М., Лыга Р.И. // Вестн. Тверского гос. ун-та. Сер. Химия. 2016. № 4. С. 188.
5. Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М., Духтенко О.И. // Вестн. Новгородского гос. ун-та. 2017. № 5(103). С. 109.
6. Gomza Y.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 6. P. 628.
7. P'in S.O., Plotnikova E.P., Kerber M.L., Gorbunova I.Y. // Int. Polym. Sci. Technol. 2012. V. 39. № 7. P. T57.
8. Ахматова О.В., Зюкин С.В., Вэй Ян Хейн, Смотровая С.А., Кербер М.Л., Осипчик В.С., Горбунова И.Ю. // Пласт. массы. 2010. № 10. С. 55.
9. Onuchin D.V., Brigadnov K.A., Gorbunova I.Y., Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Filatov S.N., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Kireev V.V. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 5. С. 402.
10. Киреев В.В., Симонов-Емельянов И.Д., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Филатов С.Н., Апексимов Н.В., Никитина А.Р. // Пласт. массы. 2016. № 3–4. С. 26.
11. Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 182.
12. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочкова З.А., Киселев М.Р. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 6. С. 91.
13. Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Бродский В.А., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Горбунова И.Ю. // Хим. пром-ть сегодня. 2014. № 11. С. 51.
14. Arinina M.P., P'in S.O., Makarova V.V., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Kulichihin V.G. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 2. P. 177.
15. Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y., P'in S.O., Malkin A.Ya. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 5. P. 683.
16. До Динь Чунг, Хоанг Тхе Ву, Осипчик В.С., Смотровая С.А., Горбунова И.Ю. // Пласт. массы. 2010. № 10. С. 53.
17. Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Кравченко Т.П., Ильин В.И., Тузова С.Ю. // Пласт. массы. 2015. № 11–12. С. 7.
18. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2014.

19. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. // Пласт. массы. 2008. № 1. С. 11.
20. Shibryaeva L.S., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 5. P. 733.
21. Ciobanu C., Rosu D., Cascaval C.N., Rosu L. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A. 2001. V. 38. P. 991.
22. Terekhina S., Mille M., Fayolle B., Colin X. // Polymer Science A. 2013 V. 55. № 10. P. 614.
23. Костенко В.А., Бичевий Л.С., Повернов П.А., Борносуз Н.В., Горбунова И.Ю. // Усп. химии хим. технол. 2018. Т. 32. № 6(202). С. 68.
24. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. // Усп. химии хим. технол. 2013. Т. 27. № 3. С. 101.
25. Шибряева Л.С. Успехи в области физикохимии полимеров. М.: Химия, 2004. С. 296.
26. Shibryaeva L.S., Reshmin Yu.A., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Kuksenko E.S., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 1. P. 12.
27. Tertyshnaya Y.V., Shibryaeva L.S., Ol'khov A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. № 3. P. 498.
28. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. // Macromol. Mat. Eng. 2001. V. 286. № 3. P. 143.
29. Menczel J.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2009.
30. Chan J.H., Balke S.T. // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 57. № 1. P. 135.
31. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 533.
32. Starink M.J. // Thermochim. Acta. 2003. V. 404. № 1. P. 163.
33. Ozawa T.J. // J. Thermal. Anal. 1986. V. 31. № 3. P. 547.
34. Ozawa T.J. // Thermochim. Acta. 2000. V. 355. № 1–2. P. 35.
35. Ozawa T.J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 82. № 3. P. 687.
36. Albu P., Bolcu C., Vlase G., Doca N., Vlase T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 105. № 2. P. 685.
37. Irzhak T.F., Irzhak V.I. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 6. P. 791.
38. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974.
39. Moukhina E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. № 3. P. 1203.
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2406-3>
40. Moukhina E. // 39th North American Thermal Analysis Society Conference. Des Moines. 2011. P. 335.
<https://doi.org/10.1177/0954008311409262>.
41. Пен В.Р. // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 101.
42. Сумин М.И. Методы регуляции А.Н. Тихонова для решения оперативных уравнений первого рода / Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2016.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+515):547.398

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИР-ГРАФТ-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА МАКРОИНИЦИАТОРЕ С ЛАТЕРАЛЬНЫМИ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДНЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

© 2021 г. Т. К. Мелешко^а, А. Б. Разина^а, Н. Н. Богорад^а, М. П. Курлыкин^а, А. В. Кашина^{а,*},
И. В. Гофман^а, А. В. Теньковцев^а, А. В. Якиманский^а

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

*e-mail: kashina.anna@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

С использованием методов поликонденсации и полимеризации получены новые полимерные щетки со сложноэфирной основной цепью и полиметилметакрилатными боковыми цепями. Иницирующими группами служили сульфонилахлоридные группы, латерально присоединенные к полиэфирной цепи. Боковые цепи ПММА прививали методом ATRP, применяя стратегию “прививки от” мультицентрального макроинициатора. Подобраны условия проведения изучаемых процессов полимеризации в контролируемом режиме и определены пути целенаправленного регулирования степени полимеризации метакрилатных блоков боковых цепей. На основе синтезированных сополимеров получены самонесущие пленки и изучены их физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S2308113921040070

Синтез и исследования разветвленных полимерных систем с хорошо определенной структурой, носящих название “полимерные щетки”, активно развиваются в последнее десятилетие. Среди подобных систем можно выделить цилиндрические полимерные щетки – особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узкодисперсными боковыми цепями, которые вызывают большой практический и теоретический интерес из-за их уникальных химических и физических свойств [1–3]. Такие полимеры представляют собой гребнеобразные сополимеры регулярного строения, состоящие из основной цепи и достаточно часто ковалентно присоединенных к ней узкодисперсных боковых цепей. Большая часть исследований в области макромолекулярных щеток сосредоточена на разработке методов синтеза и изучении свойств щеток с карбоцепными основной и боковыми цепями. Данных о синтезе щеток с основной цепью принципиально другой природы (полиэфирной, полиимидной) относительно мало [4, 5].

Привитые полимеры с длинной основной цепью, короткими боковыми цепями и высокой степенью прививки обладают уникальной способностью сохранять свою червеобразную конформацию [6]. При этом следует отметить, что

значительное различие в природе основной цепи и карбоцепных боковых цепей обуславливает амфифильность гибридных щеток из-за селективности компонентов по отношению к растворителям разной природы. Подобная структурная особенность приводит к сегрегации фрагментов привитого полимера в растворе и формированию супрамолекулярных структур, которые не могут быть получены для полимеров с другой архитектурой [7–10]. Помимо этого для таких щеток характерна существенно более редкая по сравнению с карбоцепными молекулярными щетками прививка боковых цепей, что допускает значительно более выраженную конформационную свободу как основной, так и боковых цепей. Перечисленные особенности делают гибридные щетки интересными объектами не только для фундаментальных исследований, но и для различных практических приложений [11–14]. Так, привитые сополимеры с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПММА были использованы для формирования наноразмерных гомополимерных и композитных пленок Лэнгмюра–Блодже, перспективных для использования в современных электронных приборах [15]. Они показали себя как перспективные допирующие агенты для промышленно выпускаемых полиме-

Таблица 1. Условия проведения полимеризации ПММА на макроинициаторах I, II

Инициатор	Состав реакционной смеси SO ₂ Cl* : CuCl : dNbpy : MMA	Растворитель	T, °C	Время, ч	Конверсия, %
I	1 : 1 : 1.5 : 200	Хлорбензол	50	20	35
II	1 : 2 : 3 : 200	ТГФ	70	3	16
	1 : 1 : 1.5 : 200	ТГФ	70	15	23
	1 : 1 : 1.5 : 200	Хлорбензол	90	23	46
	1 : 1 : 1.5 : 200	Хлорбензол	90	6	15
	1 : 1 : 1.5 : 200	ДМФА	90	24	27

* SO₂Cl показывает наличие в макроинициаторе сульфохлоридных групп.

ров в процессе создания композиционных полимерных мембран для процессов первапорации и газоразделения [16, 17]. Привитые сополиимиды с боковыми цепями гидрофильной полиметакриловой кислоты (ПИ–*прив*–ПМАК) были использованы как солюбилизирующие наноконтейнеры для агентов фотодинамической тераностики на основе цианопорфиразинов [18, 19]. Молекулярные щетки с боковыми цепями поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПИ–*прив*–ПДМАЭМА) были апробированы в качестве нанореакторов и стабилизирующих агентов для темплатного синтеза композиционных структур, содержащих наночастицы серебра [20].

В настоящее время метод радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) является наиболее часто применяемым подходом для контролируемого синтеза макромолекулярных щеток путем полимеризации мономера на мультицентровом макроинициаторе, который получают введением иницирующих ATRP групп в его повторяющиеся звенья.

Ранее нами были предложены методы синтеза полиэфир(полиамид)-графт-полиоксазолинов, основанные на использовании макроинициатора полиэфирного (полиамидного) типа, содержащего сульфонилхлоридные группы [21, 22].

Как известно, сульфонилхлоридные группы могут выступать в качестве иницирующих при проведении полимеризации методом ATRP [23–25].

В связи с этим представляло интерес исследовать возможность применения такого макроинициатора с латеральными сульфонил-хлоридными группами для получения также привитых карбоцепных сополимеров методом ATRP.

Настоящая работа посвящена исследованию данного вопроса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макроинициаторы, использованные в настоящей работе, получали по известным методикам [26]. Метилметакрилат (ММА) (99%, “Aldrich”) перед применением дважды перегоняли в вакуу-

ме. CuCl (≥99%, “Aldrich”) очищали от примесей Cu(II) выдерживанием в ледяной уксусной кислоте, отфильтровывали, промывали метанолом (х.ч., “Вектон”) и сушили в вакууме при 35–40°C в течение недели. ТГФ (х.ч., “Вектон”) сушили гидридом кальция и перегоняли. 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (dNbpy) (97%, “Aldrich”), 2-этилгексаноат Sn II (~95%, “Aldrich”), ДМФА и хлорбензол (99%, “Aldrich”) сушили над гидридом кальция, перегоняли в вакууме.

Синтез привитых сополимеров

В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали навески макроинициатора и 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина в количествах, приведенных в табл. 1. Колбу герметично закрывали резиновой септой, вакуумировали в течение 10 мин и заполняли аргоном. Затем в колбу вносили с помощью шприца растворитель и ММА, смесь перемешивали до полного растворения порошка. После этого проводили три цикла замораживание–вакуумирование–размораживание (вакуумирование в течение 15 мин), затем заполняли колбу аргоном. Потом вскрывали септу и добавляли в токе аргона CuCl, после чего колбу вновь закрывали септой, проводили еще три цикла замораживание–вакуумирование–размораживание (вакуумирование в течение 15 мин) реакционной смеси и заполняли колбу аргоном и термостатировали в масляной бане, помещенной на магнитной мешалке с регулятором температуры, в условиях приведенных в табл. 1.

После заданной продолжительности полимеризации реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, добавляли равным объемом ТГФ. Полученный раствор очищали от соединений меди фильтрованием через колонку, заполненную Al₂O₃. Растворитель удаляли в вакууме, затем полимер переосаждали из ТГФ в метанол. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Приготовление пленок

Для приготовления пленок образцов сополиимидов использовали формовочные растворы в хлороформе или в ТГФ ($c = 8-12$ мас. %). Пленки получали методом полива предварительно отфильтрованных и дегазированных формовочных растворов на стеклянную подложку с последующей сушкой путем испарения растворителя в специальной камере при повышенной температуре и кондиционированием в вакууме при комнатной температуре в течение недели.

Методы исследования

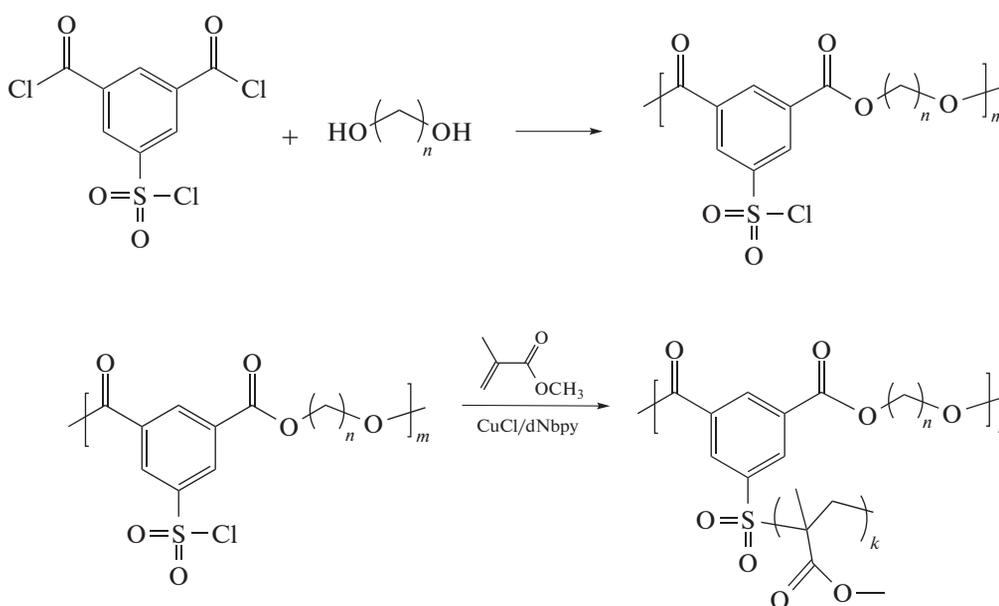
Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Bruker” AC400 (400 МГц) для растворов в дейтерированном хлороформе. Хроматографический анализ (определение молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности) проводили на хроматографическом комплексе “Agilent-1260 Infinity”, оборудованном двумя колонками с сорбентом PLgel MIXED-C (размер колонок 7.5×300 мм, размер частиц 5 мкм). Режим элюирования изократический, элюент – ДМФА, содержащий 0.1 моль/л LiBr (скорость потока 1 мл/мин при 50°C). При хроматографировании использовали комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детектора с детектором по светорассеянию (так называемое “тройное” детектирование). ММ оценивали, не применяя калибровку. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu IR Affinity-1S” в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 4 см^{-1} , число сканов – 30.

Механические характеристики образцов пленок определяли при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной испытательной установки “AG-100 kN X Plus” (“Shimadzu Corp.”, Japan). Испытания пленочных образцов с размерами рабочей части 20×2 мм проводили со скоростью растяжения 10 мм/мин. В процессе испытаний находили модуль упругости E , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ϵ_p .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорсульфонильная группа, несмотря на простоту введения в различные низкомолекулярные и полимерные структуры, достаточно редко применяется в качестве иницирующей для проведения катионной и радикальной полимеризаций. Как было показано нами ранее [26], использование различной реакционной способности сульфохлоридной и хлорангидридной групп в условиях безакцепторной поликонденсации, позволяет получать полиэфиры с латеральной сульфонилхлоридной группой и применять их как макроинициаторы катионной полимеризации оксазолинов. Кроме того, потенциальная пригодность таких полиэфиры выступать в качестве макроинициаторов радикальной полимеризации позволила бы получать аналогичные привитые сополимеры с лучами полиакрилатного типа.

Было установлено, что полиэфиры, синтезированные поликонденсацией дихлорангидрида 5-хлорсульфонилизобфталевой кислоты с диолами являются инициаторами радикальной полимеризации MMA в условиях ATRP-процесса



($n = 3$ (I, III) и 10 (II, IV)).

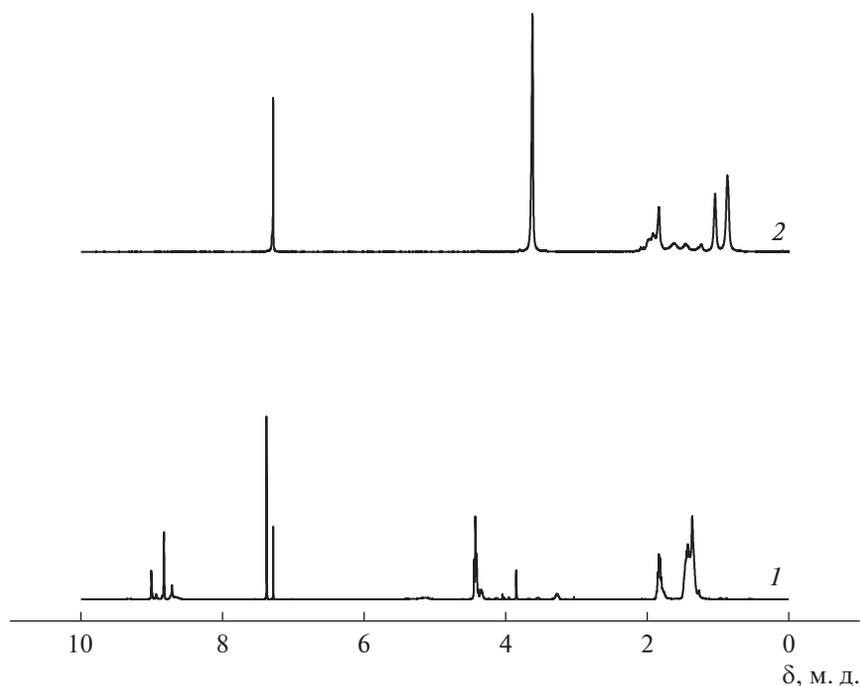


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H макроинициатора II (1) и полученной на нем полимерной щетки IV (2). CDCl_3 .

В связи с этим нами был проведен поиск оптимальных условий получения привитых сополимеров с полиэфирной основной цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПЭФ-прив-ПММА), который включал варьирование условий проведения прививочной полимеризации: растворителя, температуры и количества катализатора процесса (табл. 1). Макроинициаторами служили полиэфиры I и II, различающиеся длиной алифатического спейсера, что позволило в три раза изменять плотность прививки боковых цепей. Было установлено, что гомогенные условия полимеризации обеспечивало проведение ATRP в среде ТГФ, ДМФА или хлорбензола. Наиболее подходящими условиями прививки боковых цепей ПММА к полиэфирам I и II являются температура $50\text{--}90^\circ\text{C}$ и использование хлорбензола в качестве растворителя. При этом оптимальное соотношение мономер : растворитель составило 2 : 1, если катализатором полимеризации служил комплекс $\text{CuCl}/4,4'$ -динонил-2,2'-бипиридин.

Выделенные полимерные продукты анализировали методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии и ЭЖХ, конверсию мономера определяли гравиметрически. В спектре ЯМР ^1H макроинициатора II (рис. 1) наблюдались сигналы ароматических протонов в области 8.5–9.0 м.д. и сигналы при 7.4 м.д., соответствующие двум ароматическим протонам в *орто*-положении к сульфогруппе. При 4.4 и 3.8 м.д. видны сигналы протонов метиленовых групп, соседствующих с карбоксилатной и алкоксильной группами соответственно.

Сигналы остальных восьми метиленовых групп перекрываются, образуя два мультиплета в диапазоне 1.25–1.5 и 1.7–1.9 м.д. В спектре ЯМР продуктов полимеризации, полученных на макроинициаторе II, появились сигналы ПММА-блока: групп OCH_3 при 3.5–3.7 м.д. и метильных групп при 0.7–1.1 м.д. Низкое содержание ароматических протонов основной цепи макроинициатора II по сравнению с числом протонов боковых цепей ПММА, очевидно, обусловило малую интенсивность (на уровне шума) сигналов этих протонов в спектре продуктов прививки.

Прививка цепей ПММА к макроинициатору II в ИК-спектре характеризовалась изменением вида полос в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (за счет образования групп CH_3) и 1730 см^{-1} и появлением полос в области 1140 см^{-1} (рис. 2). Соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы SO_2 полосы поглощения в области $1375\text{--}1340$ и $1190\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, имевшиеся в ИК-спектре макроинициатора, также практически не видны в спектре, очевидно, из-за малого относительного содержания сульфогрупп в конечном продукте.

В табл. 2 представлены молекулярно-массовые характеристики образцов макроинициаторов I, II и продуктов полимеризации MMA на них, полученных в средах трех указанных выше растворителей. По данным ЭЖХ, продукты, полученные в ТГФ и ДМФА, имели мультимодальные хроматограммы, что свидетельствует о получении

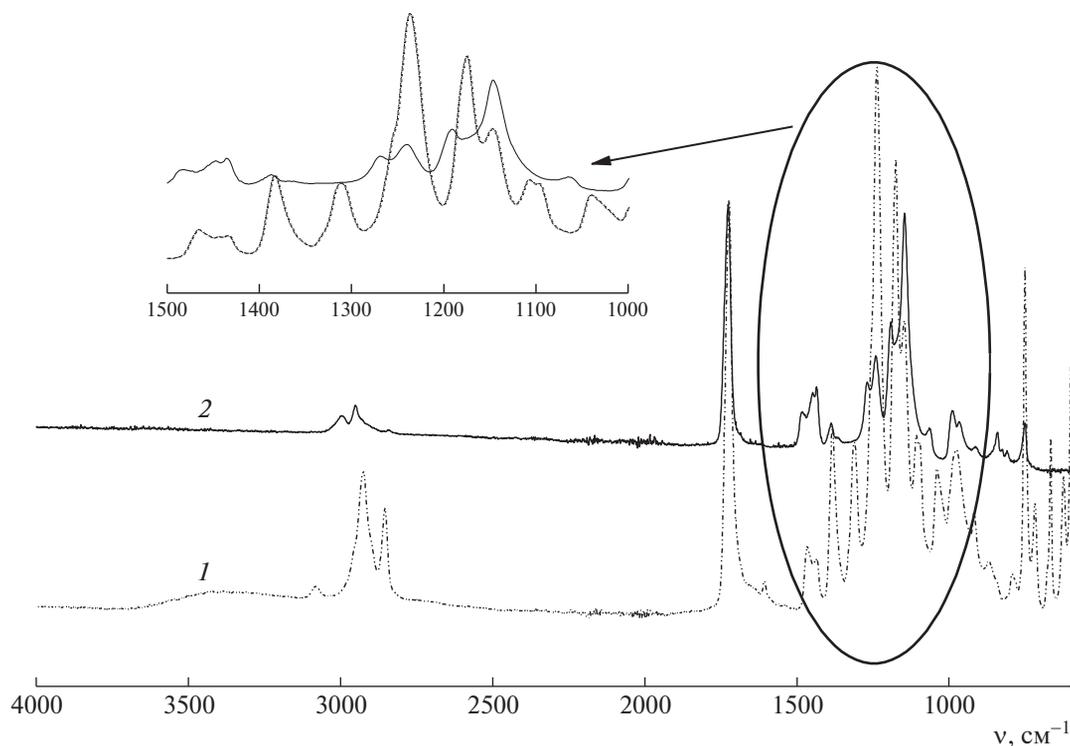


Рис. 2. ИК-спектры макроинициатора II (1) и полученной на нем полимерной щетки IV (2).

смеси полимеров. Например, при проведении полимеризации в среде ДМФА хроматограмма продукта имела два отдельных пика (рис. 3, кривая 2). Молекулярные массы, отвечающие этим пикам, приведены в табл. 2. Более высокомолекулярный пик, очевидно, относится к привитому сополимеру, ММ которого выше ММ инициатора. Низкомолекулярный пик, соответствующий продукту с ММ ниже ММ инициатора, можно отнести к образованию линейного гомополимерно-

го ПММА за счет передачи цепи на мономер в полярной среде ДМФА, поскольку данный продукт не детектируется при УФ-облучении в области поглощения ароматических фрагментов полиэфира. Хроматограммы продуктов, полученных в среде хлорбензола, имели симметричный мономодальный вид. ММ этих продуктов существенно превосходили ММ соответствующих инициаторов (табл. 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики инициаторов I, II и продуктов полимеризации на них, полученные в условиях ATRP*

Инициатор	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	Степень полимеризации боковых групп, рассчитанная по конверсии	Растворитель	Продукт ATRP			
					Пик	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	Доля пика
I	19.8	1.6	73	Хлорбензол	1	167	1.24	—
II	18.8	1.6	50	Хлорбензол	1	273	1.7	—
				«	1	435	1.95	—
				ДМФА	1	85.7	1.46	65
				«	2	4.5	1.57	34
				ТГФ	1	196	1.7	43
				«	2	16.5	1.03	57

*Мольное соотношение $SO_2Cl_2 : CuCl : dNbpv : MMA = 1 : 1 : 1.5 : 200$.

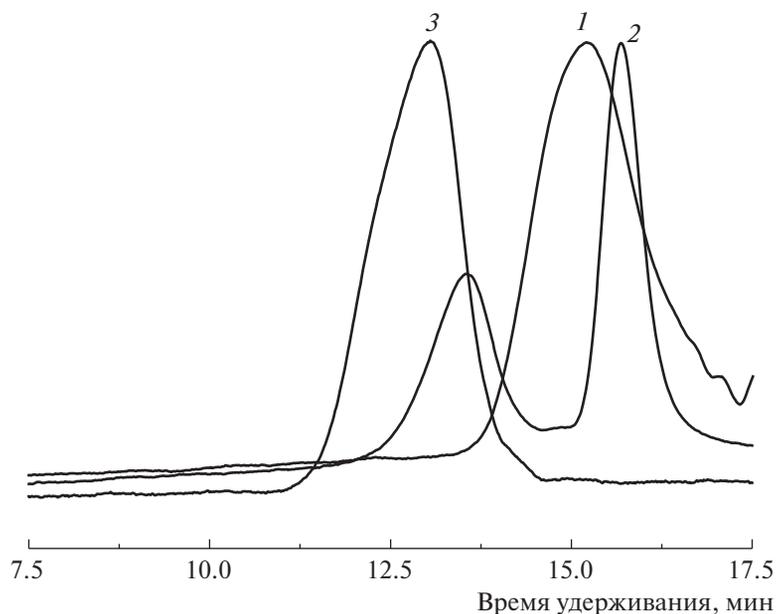


Рис. 3. Хроматограммы мультицентрового макроинициатора II (1) и продуктов ATRP на нем, полученные в среде ДМФА (2) и хлорбензола (3).

Образцы полимеров I и II были подвергнуты гидролизу в условиях, обеспечивающих полное разложение сложноэфирной цепочки [21]. ГПХ анализ полученных олигомеров ПММА, представляющих собой привитые цепи исходных привитых сополимеров показал, что их молекулярная масса составила 30×10^3 для сополимера I и 10×10^3 для сополимера II, что соответствует степени прививки 25 и 50%.

Образцы привитых сополимеров представляли собой хорошо растворимые в большинстве органических растворителей рассыпчатые белые порошки. Прозрачные самонесущие пленки сополимеров толщиной 30–50 мкм были получены формованием из растворов в ТГФ или хлороформе на стеклянную подложку. Следует отметить, что исходные полиэфиры и гомо-ПММА, отвечающие цепным компонентам IV, не способны образовывать столь тонкие самонесущие пленки. ПММА образует отделяемые без разрушения от подложки пленки при существенно большей их толщине (около 100 мкм). Деформационно-прочностные характеристики пленок образцов III и

IV, имеющих одинаковую основную полиэфирную цепь, но различающихся длиной боковых цепей ПММА, приведены в табл. 3. Как видно, механические характеристики пленок несущественно зависят от длины боковых цепей. Пленки имели низкие значения предельной деформации до разрушения (ϵ_p на границе области хрупкого разрушения). Такой уровень механических характеристик характерен для пленок гомо-ПММА ($\sigma_p = 20\text{--}30$ МПа, $\epsilon_p = 1.5\text{--}3.0\%$, $E = 2.0\text{--}2.4$ ГПа), имеющих значительно большую толщину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе макроинициаторов полиэфирного типа, содержащих латеральные сульфонильные группы, в условиях ATRP-процесса получена серия полиэфир-графт-ПММА. Определено влияние на ход полимеризации температуры, растворителя и других параметров процесса. Показано, что при использовании макроинициаторов сульфонилхлоридного типа оптимальным является применение хлорбензола в качестве растворите-

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства пленок III и IV

Инициатор	Растворитель	Толщина, мкм	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
I	Хлороформ	35	2.12 ± 0.11	49 ± 3	5.4 ± 0.4
II	ТГФ	50	1.76 ± 0.22	38 ± 4	4.9 ± 0.4
	Хлороформ	29	2.70 ± 0.17	41 ± 4	3.9 ± 0.4
	ТГФ	38	2.21 ± 0.09	26 ± 2	2.5 ± 0.2

ля. На основе синтезированных сополимеров получены самонесущие пленки и изучены их физико-механические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (договор № 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer Brushes / Ed. by R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Caster, R. H. J. Weinheim: Wiley, 2004.
2. Zhang M., Müller A.H.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3461.
3. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24.
4. Yilmaz G., Toiserkani H., Demirkol D.O., Sakarya S., Timur S., Yagci Y., Torun L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 110.
5. Fu G.D., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C., Liaw D.J. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7593.
6. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
7. Zhang M., Breiner T., Moria H., Müller A.H.E. // Polym. 2003. V. 44. P. 1449.
8. Zheng Z., Daniel A., Yu W., Weber B., Ling J., Müller A.H.E. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 4585.
9. Yu-Su S.Y., Sheiko S.S., Lee H., Jakubowski W., Nese A., Matyjaszewski K., Anokhin D., Ivanov A. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 9008.
10. Muljajew I., Weber C., Nischang I., Schubert U.S. // Materials. 2018. V. 11. P. 528.
11. Nakagawa Sh., Yoshie N. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 8131.
12. Higaki Y., Kobayashi M., Hirai T., Takahara A. // Polymer. 2018. V. 50. P. 101.
13. Mincheva R., Jasmani L., Josse T., Paint Y., Raquez J.-M., Gerbaux P., Eyley S., Thielemans W., Dubois P. // Biomacromolecules. 2016. V. 17. P. 3048.
14. Lepoittevin B., Costa L., Pardoue S., Dragoë D., Mazerat S., Roger P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 17. P. 2689.
15. Lomova M.V., Ivanov I.V., German S.V., Meleshko T.K., Pavlov A.M., Inozemtseva O.A., Antipina M.N., Yakimansky A.V., Sukhorukov G.B., Gorin D.A. // J. Polym. Res. 2015. V. 22. P. 202.
16. Tian N.S., Meleshko T.K., Polotskaya G.A., Gofman I.V., Kashina A.V., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Zoolshoev Z.F., Yakimansky A.V. // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. № 3. P. 481.
17. Tian N.S., Meleshko T.K., Polotskaya G.A., Kashina A.V., Gofman I.V., Zoolshoev Z.F., Lavrentyev V.K., Pientka Z., Yakimansky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. P. e49543.
18. Shilyagina N.Yu., Peskova N.N., Lermontova S.A., Brilkina A.A., Vodeneev V.A., Yakimansky A.V., Klapshina L.G., Balalaeva, I.V. // J. Biophotonics. 2017. V. 10. № 9. P. 1189.
19. Ibragimova A.R., Mirgorodskaya A.B., Vasilieva E.A., Khairutdinova E.I., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Y. // Colloids Surf. A. 2017. V. 526. P. 20.
20. Meleshko T.K., Ivanova A.S., Kashina A.V., Ivanov I.V., Nekrasova T.N., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 6. P. 674.
21. Blokhin A.N., Razina A.B., Kurlykin M.P., Kashina A.V., Tenkovtsev A.V. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 799.
22. Kurlykin M.P., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 2. P. 103.
23. Cuiping Li, Yan Shi, Zhifeng Fu // Polym. Int. 2006. V. 55. № 1. P. 25.
24. Wang J.-L., Grimaud T., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6507.
25. Barboiu B., Percec V. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8626.
26. Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 589.
27. Allen B.J., Elsea G.M., Keller K.P., Kinder H.D. // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 741.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542(943+952)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ
И АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2021 г. В. В. Абалева^{а,*}, Н. Н. Дремова^а, Е. Н. Кабачков^а, О. Н. Ефимов^а, Ю. В. Баскакова^а,
Г. П. Карпачева^б

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Россия

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

*e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Изучены особенности электрохимической полимеризации дифениламин-2-карбонической кислоты в щелочном электролите на анодированной графитовой фольге в сравнении со стеклоуглеродной подложкой. Исследованы физико-химические свойства и электрохимические характеристики электроактивных полимерных покрытий (полидифениламин-2-карбоническая кислота) в 1 М растворе H₂SO₄ в интервале потенциалов –1 ... +1 В и показано образование на изученных подложках двух разных полимеров. Результаты электрохимических, электронно-микроскопических и рентгенофотозонных исследований позволили предположить возможный путь электрополимеризации на поверхностях анодированной графитовой фольги и стеклоуглерода. Рассчитанные значения электрохимической емкости, кулоновской эффективности и устойчивости полимерных покрытий на основе полидифениламин-2-дикарбонической кислоты на подложке из анодированной графитовой фольги при многоциклических исследованиях показали хорошие характеристики для разработки электродов для суперконденсаторов.

DOI: 10.31857/S230811392104001X

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост генерации электроэнергии, растущее использование ее в транспорте, популярность носимых электронных устройств создают растущий интерес к разработке более эффективных систем запасания энергии. Суперконденсаторы как один из основных видов таких систем в последнее время привлекают особое внимание [1]. Хотя суперконденсаторы уступают аккумуляторам по количеству запасенной энергии (плотность энергии), но из-за высоких зарядо-разрядных токов (плотность мощности), они имеют преимущество особенно в условиях неравномерной генерации энергии (солнечные батареи, ветроэлектростанции) или разницы в потреблении энергии ночью и днем. В перспективе предполагается, что характеристики двух указанных видов устройств для запасания энергии по мере совершенствования электродных материалов будут сближаться, что позволит создавать гибридные электрохимические ультраконденсаторы [2]. Исходя из этого, актуальным является создание

инновационных электродных материалов для суперконденсаторов с улучшенными энергетическими характеристиками, близкими к аккумуляторным. На сегодняшний день наилучшие результаты достигаются в гибридных суперконденсаторах, где запасание энергии происходит по механизму электростатического заряжения двойного электрического слоя (двойнослойная емкость) и протекания быстрых и обратимых фарадеевских реакций (псевдоемкость) на границе раздела электрод–электролит. Этого удается достичь благодаря выбору и оптимальному сочетанию компонентов электродного материала, в качестве которых используют углеродные наноматериалы и проводящие полимеры [3]. Акценты делаются на дизайне композита, особенно на создании иерархической пористости, методе синтеза, емкостных характеристиках и возможности применения в гибких конструкциях. Большинство разработчиков предпочитают использовать наноматериалы с высоким соотношением поверхности к объему наночастиц. При этом важная роль отводится оптимальной пористости и элект-

тропроводности композитного электродного материала. Система пор должна обеспечивать быстрый транспорт ионов электролита, что необходимо для достижения высокой плотности токов заряда и разряда [4]. В проводящих полимерах, используемых в гибридных суперконденсаторах, зарядо-разрядные процессы ассоциированы с допированием—дедопированием полимерных цепей. При *p*-допировании происходит частичное окисление полимера и интеркаляция анионов, при *n*-допировании — частичное восстановление и интеркаляция катионов. Вместе с тем данный процесс сопровождается зарядением двойного электрического слоя, так как противоионы электростатически связаны с заряженной полимерной цепью. Благодаря присутствию сольватной оболочки наблюдается значительное изменение объема. Это является существенным недостатком электродных материалов, поскольку протекающие релаксационные явления замедляют скорость электродной реакции [5]. Снижение релаксационного вклада достигается за счет взаимодействия с нанокремнеземными материалами (нанотрубки, оксид и восстановленный оксид графена, тонко диспергированный углерод, графитовые материалы). Такое взаимодействие обусловлено преимущественно π -стекингом (взаимодействием ароматических систем) и присутствием полярных групп на поверхности нанокремнеземных частиц. Углеродный компонент, таким образом, играет роль высокопроводящего каркаса, наполненного ориентированными к нему полимерными цепями. Другое важное следствие образования такого нанокремнезема — противодействие агрегации наночастиц и проводящие полимеры этому препятствуют. Более того, суммарно структура композита имеет систему пор разного диаметра, что обеспечивает высокую ионную проводимость и электронную проводимость за счет углеродного каркаса [6–8].

Ранее мы описали возможность создания гибких электродов нанесением электроактивного полимерного покрытия на основе полианилина и его *N*-замещенных на тонкую графитовую фольгу, поверхность которой была подвергнута анодной обработке [9–11]. В результате поверхность фольги становилась пористой и на ней возрастала концентрация кислородсодержащих групп. Это в свою очередь приводило к хорошей смачиваемости электрода электролитом и высокой адгезии полимерного покрытия.

В настоящей работе в качестве мономера использовали дифениламин-2-карбоновую кислоту (ДФАК), химическая окислительная полимеризация которой была исследована в работах [12, 13]. Интерес к полимерам и композитам на ее основе вызван возможностью включения в состав композита углеродных нанотрубок и наночастиц металлов и их оксидов за счет координации с

аминными и карбоксильными группами [14]. Композитные покрытия на основе ДФАК помимо использования в суперконденсаторах могут иметь потенциал использования в качестве электромагнитных экранов, сенсоров, сорбентов, электрокатализаторов и т.п. Литературные данные об электрополимеризации ДФАК ограничены всего одной статьей [15], в которой представлены результаты электросинтеза полимера ДФАК на гладкой стеклоуглеродной подложке. Задачей настоящей работы является исследование электрополимеризации ДФАК на рыхлой поверхности анодированной графитовой фольги (АГФ) и электрохимического поведения сформированного на ней электроактивного полимерного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы и материалы

Исходные реактивы ДФАК, гидроокись калия квалификации ч.д.а дополнительной очистке не подвергали. Для электрохимического синтеза и электрохимических исследований готовили 1×10^{-3} М раствор ДФАК в 0.2 М КОН и 1 М раствор H_2SO_4 в дистиллированной воде. Пластину стеклоуглерода (СУ) размером 35 мм × 10 мм × 1 мм обрабатывали азотной кислотой, водой и спиртом. Пластины графитовой фольги размером 50 мм × 10 мм × 0.6 мм активировали по описанной методике [16, 17] в 0.1% $(NH_4)_2SO_4$ при 3 В в течение 3 мин (рис. 1а). В данном процессе рабочим анодом служила пластина анодируемой графитовой фольги, катодом — пластина из нержавеющей стали. После анодирования пластину АГФ осторожно вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C до постоянного веса, после чего использовали в качестве рабочего электрода в электрохимическом синтезе. Разрыхление поверхности графитовой фольги начинается с первой минуты анодирования (рис. 1б), а после 5 мин наблюдается разрушение (отслоение) поверхностных слоев. Время анодирования определяет степень разрыхления. В настоящей работе использовали АГФ, полученную после 3 мин разрыхления. Она имеет плотно упакованную чешуйчатую структуру (рис. 1в). По сравнению с графитовой фольгой поверхность разрыхленной АГФ характеризуется возросшей концентрацией кислородсодержащих групп (рис. 2) и повышенной гидрофильностью поверхности, что приводит к улучшению смачивания электрода электролитом.

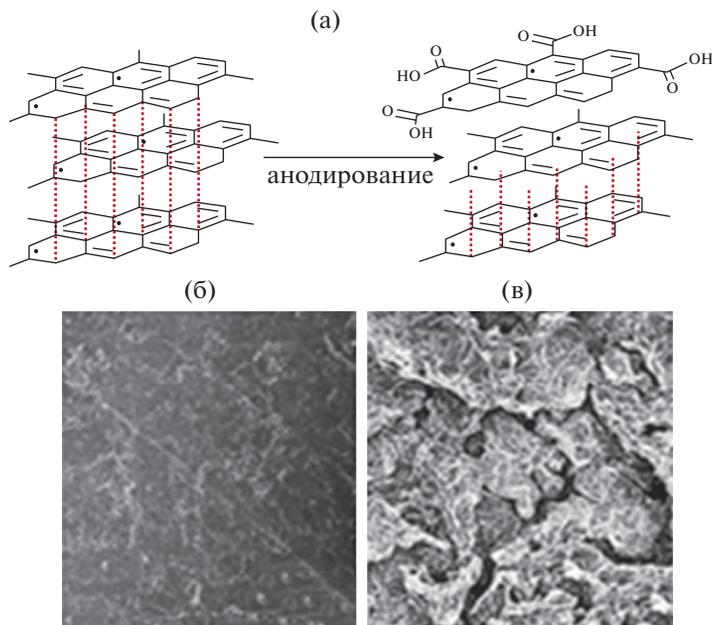


Рис. 1. Схема анодирования графитовой фольги (а), а также СЭМ-поверхность графитовой фольги (б) и АГФ (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Условия электрохимического синтеза и электрохимических исследований

Электрохимический синтез полимера ДФАК проводили в потенциостатическом режиме из 1×10^{-3} М раствора ДФАК в 0.2 М КОН. Электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или гальваностатическом режиме в интервале потенциалов $-1 \dots +1$ В (относительно Ag/AgCl) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 15 мл) при комнатной температуре в 1 М H_2SO_4 на потенциостате PS-7 (фирма “Элинс”, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространство рабочего и вспомогательного электродов было разделено пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина из АГФ или СУ-2000, вспомогательным электродом – чистая пластина СУ-2000. Удельную электрохимическую емкость ($\text{Ф}/\text{см}^2$) рассчитывали по формуле $C_S = jt/\Delta V$, где j – удельная плотность тока ($\text{А}/\text{см}^2$), рассчитанная из площади композитной пленки на электроде; t – время разряда (с); ΔV – область потенциалов (В), в которой происходит разряд. Кулоновскую эффективность находили по формуле $\mu = t_{\text{разр}}/t_{\text{зар}}$, где t – времена разряда и заряда.

Физико-химические исследования композитных материалов

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на растровом электронном авто-

эмиссионном микроскопе “Supra 25 производства “Zeiss” с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой “INCA Energy” производства “Oxford Instruments”. Разрешение на получаемых изображениях составляет 1–2 нм.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химическо-

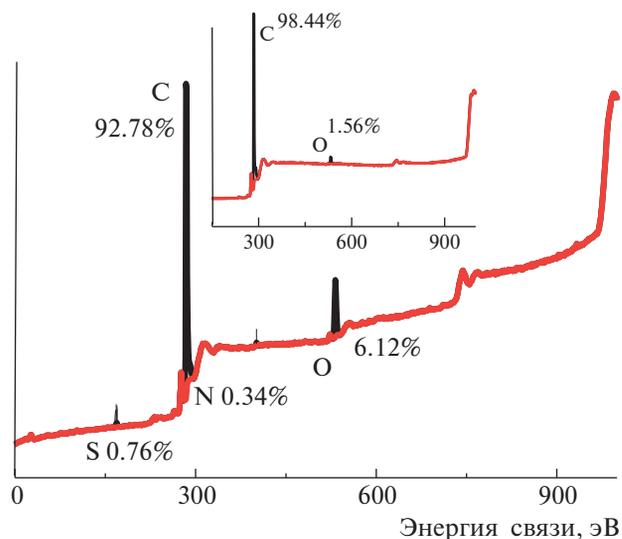


Рис. 2. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности АГФ. На вставке приведен обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности графитовой фольги.

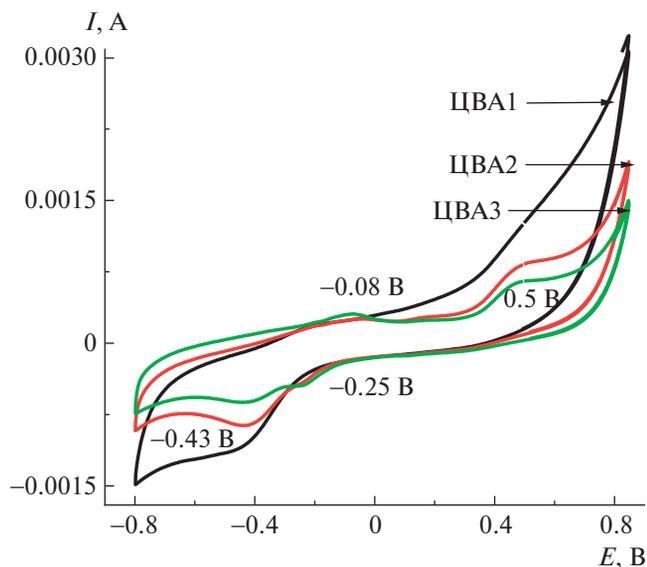


Рис. 3. Электросинтез ПДФАК на стеклоуглероде. 1×10^{-3} М раствор ДФАК в 0.2 М КОН, 100 мВ/с.

го анализа “Specs RHOIBOS 150 MCD”, рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK_{α} -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.05 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика электродов

СУ получают путем карбонизации высокомолекулярных углеводородов при температуре порядка 2000°C. Он состоит из чистого углерода с внедрениями высокомолекулярных углеводородов. На поверхности СУ в основном присутствует углерод sp^3 (с небольшой примесью углерода sp^2) и поверхностные кислородные соединения различной природы. Поверхность графитовой фольги составляет углерод в sp^2 -гибридизации, соединенный с соседними атомами посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку с небольшим содержанием углерода sp^3 -гибридизации, который локализуется в основном на торцах разорванных структур (особенно на АГФ). Как видно на рис. 2, после активации поверхности графитовой фольгой (рис. 1а) на образующейся поверхности АГФ содержание кислорода увеличивается с 1.6 до 6.12% в виде всевозможных кислотных, фенольных и других групп. В отличие от гладких электродов СУ и не-

активированной исходной графитовой фольги полученная АГФ может поглощать значительное количество наносимого раствора и стабильно удерживать его. Этот факт определяется, во-первых, доступом для впитывания наносимой суспензии химически полученного полимера внутрь слоев графитовой фольги при анодировании. Во-вторых, при электрохимическом синтезе активное взаимодействие групп-доноров N-содержащего мономера с группами, содержащими кислород на акцепторной графитовой поверхности, способствует образованию координационных связей между N-центром мономера (донора) и поверхностью АГФ (акцептора) на внешних и внутренних поверхностях графитовых пластин. На примере мономера анилина нами методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии подробно проанализировано поведение в молекуле анилина атома N соли (сульфат анилина) с последующей адсорбцией раствора анилин сульфата на поверхность АГФ и дальнейшего процесса полимеризации [16]. Анализ полученных экспериментальных данных позволил предположить, что на поверхности АГФ уже на стадии адсорбции раствора сульфата анилина в результате координационного взаимодействия акцепторной поверхности АГФ и мономера анилина (в которой и бензольное кольцо и N-центр ведут себя как доноры) происходит окисление молекулы мономера с образованием сначала поляронной структуры, а затем димера. Аналогичная активация молекулы ДФАК на поверхности АГФ могла ускорить электрохимическую полимеризацию ДФАК с образованием активного полимерного слоя.

Электросинтез и электрохимическое поведение покрытия ПДФАК/СУ

Последовательные ЦВА, снятые в ходе электросинтеза ПДФАК на СУ электроде в 1×10^{-3} М растворе ДФАК в 0.2 М КОН представлены на рис. 3. В начале электросинтеза на ЦВА1 наблюдается резкий рост тока в области +0.6...+0.8 В, что соответствует окислению ДФАК до катион-радикала ДФАК [12] и образованию зародышей полимерного покрытия подобно тому, как это имеет место при электроокислении дифениламина [17]. На катодной ветви ЦВА появляется пик $E_K = 0.43$ В, соответствующий восстановлению катион-радикального состояния растущего полимера. Проведено 300 циклов электросинтеза в интервале потенциалов $-0.85...+0.8$ В (рис. 3), которые были разделены на три серии по 100 циклов и соответственно обозначены как ЦВА1, ЦВА2, ЦВА3. После 200 циклов на ЦВА5 наблюдаются пики $E_A = 0.5$ В и $E_K = -0.43$ В. Характерно, что в ходе циклирования площадь ЦВА не растет, а уменьшается, что связано с замедлением роста

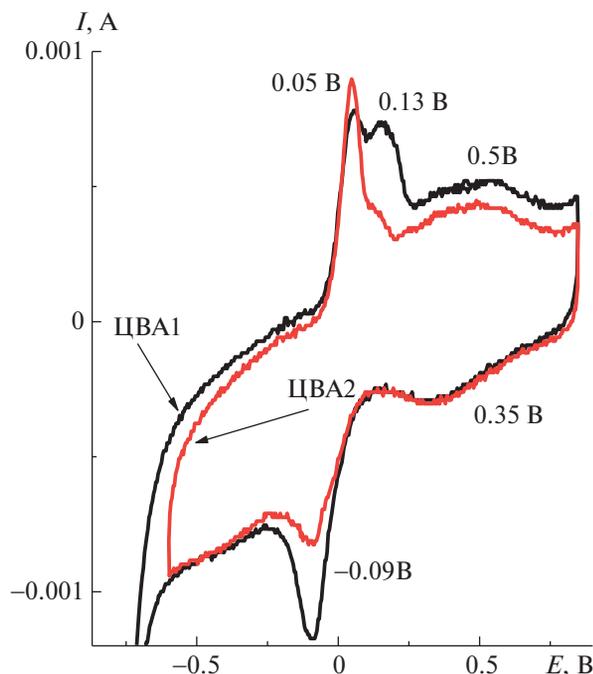


Рис. 4. ЦВА электрода ПДФАК/СУ в 1 М H_2SO_4 , 100 мВ/с.

полимерного слоя, обусловленного низкой электропроводностью.

Исследование электрохимического поведения ПДФАК/СУ проводили в 1 М H_2SO_4 . При смене

электролита вследствие протонирования полимерного покрытия и повышения его проводимости вид ЦВА резко изменяется, и на исходной ЦВА1 (рис. 4) наблюдаются три анодных пика $E_A = 0.05$ В, $E_A = 0.13$ В и широкий $E_A = 0.5$ В. В катодной области первым двум пикам соответствовали только два пика $E_K = -0.09$ В и широкий пик $E_K = 0.35$ В. При потенциалах отрицательнее -0.6 В наблюдалось резкое возрастание тока, которое, вероятно, обусловлено выделением водорода. В связи с этим катодный предел ЦВА был ограничен -0.6 В. При циклировании второй анодный пик $E_A = 0.13$ В исчезал и возрастала интенсивность пика $E_A = 0.05$ В. В результате исходная ЦВА1 приобрела стабильную форму ЦВА2 (рис. 4). Интерпретация ЦВА ПДФАК/СУ представляет трудную задачу. Можно думать, что первому редокс-переходу $E_A = 0.05$ В соответствует обратимая электродная реакция с участием электроактивных центров в полидифениаминовой цепи [17], возможно, адсорбированных на электроде, на что указывает минимальное значение $\Delta E_{A-K} = 40$ мВ. Второй редокс-переход $E_A = 0.5$ В также является обратимым, но его происхождение требует дополнительного исследования.

Спрямление зависимости величины анодного тока от корня квадратного из скорости циклирования v (вставка на рис. 5) в координатах $i/v^{1/2}$ для $E_A = 0.05$ В указывает на наличие (присутствие) диффузионных ограничений при допировании—

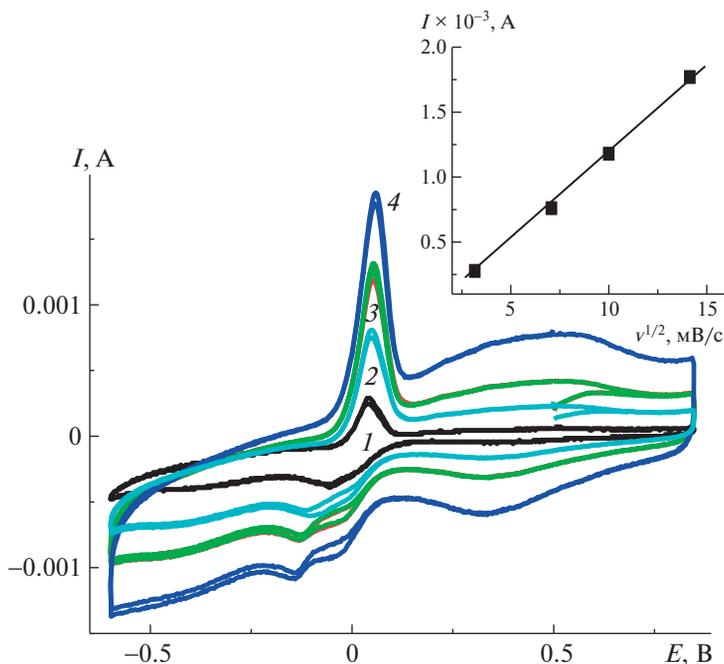


Рис. 5. ЦВА электрода ПДФАК/СУ при скорости циклирования 50 (1), 100 (2), 150 (3) и 200 мВ/с (4). На вставке показана зависимость анодного тока от скорости циклирования.

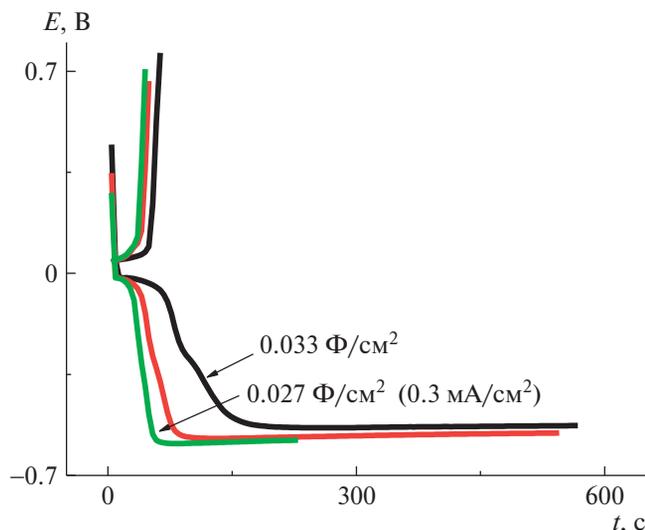


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые электрода ПДФАК/СУ. $j = 0.1-0.3 \text{ mA/cm}^2$.

дедопировании ПДФАК [18]. Вид гальваностатических зарядно-разрядных зависимостей для ПДФАК/СУ существенно отличается по сравнению с полианилином на СУ [19]. Как видно на рис. 6, в исследуемом интервале потенциалов при разной плотности тока происходит мгновенный заряд до потенциала 0.7 В и значительно более медленный разряд до -0.65 В с дальнейшим выходом на плато. С учетом этой особенности электрохимическая емкость $C_{уд}$ была рассчитана по активной части разрядной кривой. После проведения зарядно-разрядных исследований практи-

чески в два раза выросли анодные токи. Такой вид ЦВА сохранился и после 300 циклирования в исследуемом интервале потенциалов. На рис. 7 представлены начальная ЦВА_н и конечная ЦВА_к при исследовании ПДФАК/СУ в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Их сравнение показывает, что при длительном циклировании и снятии гальваностатических зарядно-разрядных кривых в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ увеличивается вклад псевдоемкости, который, возможно, связан с ростом электроактивных центров. После всех исследований электрода ПДФАК/СУ величина $C_{уд}$ составила 0.034 F/cm^2 при $j = 0.3 \text{ mA/cm}^2$ против 0.027 F/cm^2 при $j = 0.3 \text{ mA/cm}^2$ в начале исследований.

Электросинтез ПДФАК на АГФ-электроде и электрохимическое поведение ПДФАК/АГФ

Электросинтез ПДФАК на АГФ-электроде (как описано выше) из $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ДФАК в 0.2 M KOH приведен на рис. 8. Электросинтез начинали при потенциале разомкнутой цепи 0.48 В и проводили в интервале потенциалов $-0.8 \dots +0.8 \text{ В}$ в течение 30 циклов, при которых происходит рост полимерного покрытия. 30 циклов электрохимического синтеза в указанном интервале потенциалов были разделены на три серии по 10 циклов и соответственно на рис. 8 обозначены как 10ц, 20ц и 30ц. При электрохимическом циклировании наблюдался рост тока для редокс-пары $E_A = 0.015 \text{ В}$ и $E_K = -0.29 \text{ В}$. Эти анодный и катодный пики, по-видимому, являются членами редокс-пары, соответствующей окислению и восстановлению ПДФАК, поскольку в каждой серии ЦВА интен-

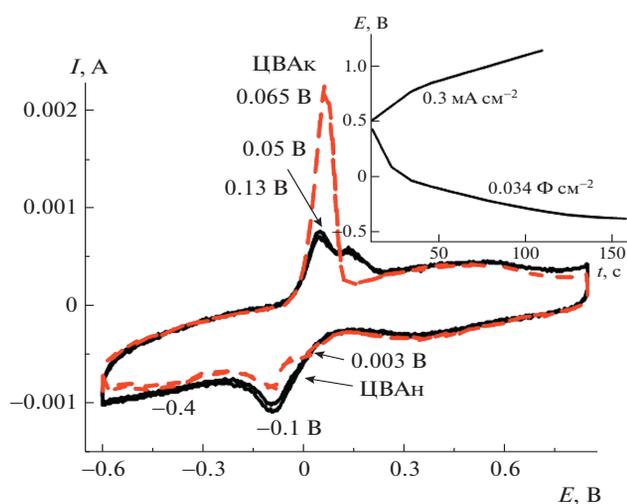


Рис. 7. Начальная и конечная (после всех испытаний) ЦВА электрода ПДФАК/СУ. На вставке показаны зарядно-разрядные зависимости электрода ПДФАК/СУ после 300 циклов.

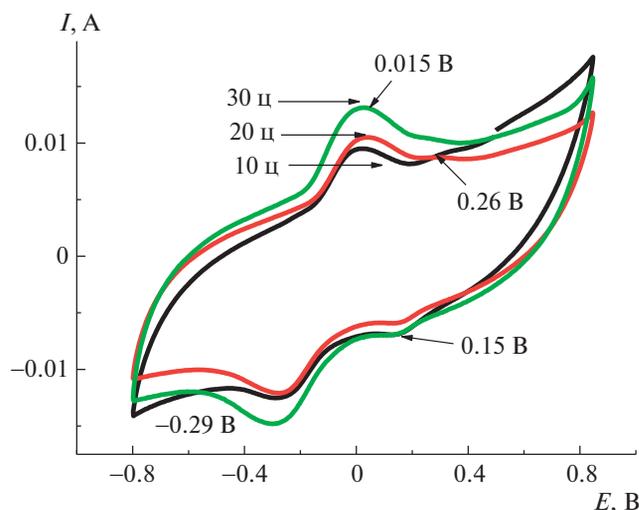


Рис. 8. Электросинтез ПДФАК на анодированной графитовой фольге. $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ раствор ДФАК в 0.2 M KOH , 100 mV/s .

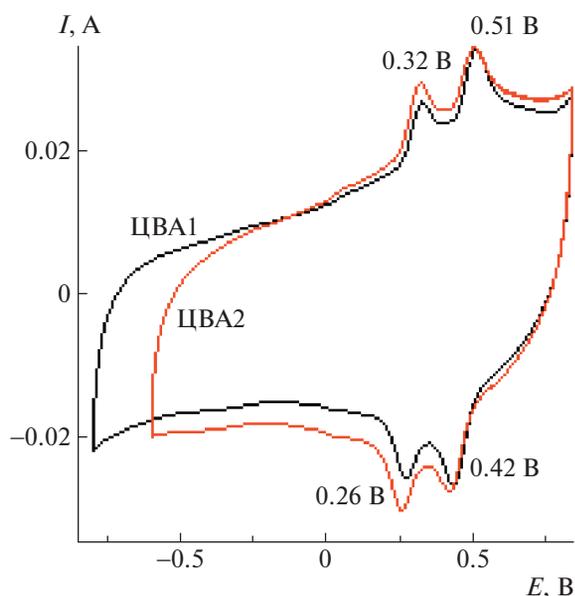


Рис. 9. ЦВА электрода ПДФАК/АГФ в 1 М H_2SO_4 , 100 мВ/с.

сивность катодного и анодного пиков увеличивается с ростом числа циклов. Едва заметный анодный пик при 0.26 В может соответствовать катион-радикалу мономера, который расходуется в процессе электросинтеза. Наличие соответствующего ему катодного пика 0.15 В может свидетельствовать о том, что катион-радикалы не полно-

стью расходуются в последующих электрохимических реакциях.

Исследование электрохимического поведения покрытия ПДФАК на АГФ проводили в 1 М H_2SO_4 . Сокращение интервала циклирования от -0.85 В (рис. 9, ЦВА1) до -0.65 В (рис. 9, ЦВА2) не изменило положение анодных и катодных пиков и приводило к стабильной ЦВА2, которая имела квазипрямоугольную форму, характерную для двойнослойных суперконденсаторов. На ее фоне видны две пары редокс-пиков $E_K = 0.32$ В, $E_K = 0.26$ В и $E_A = 0.51$ В, $E_K = 0.42$ В, причем ΔE_{A-K} для соответствующих переходов составляет 60 и 90 мВ, что отвечает обратимому электродному процессу в адсорбированном состоянии. Этот вывод согласуется с линейной зависимостью анодного тока от скорости сканирования (рис. 10, вставка), которая указывает на отсутствие диффузионных ограничений при окислительно-восстановительном циклировании [18]. Значения анодных и катодных потенциалов на ветвях ЦВА практически сохраняют свои значения (рис. 10) при увеличении скорости циклирования во всем интервале от 10 до 200 мВ/с. В данном случае мы имеем классическую картину обратимой реакции [20]. Это означает, что на АГФ в отличие от СУ образуется полимерное покрытие с низким сопротивлением.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые (рис. 11) показали высокие значения величины поверхностной электрохимической емкости,

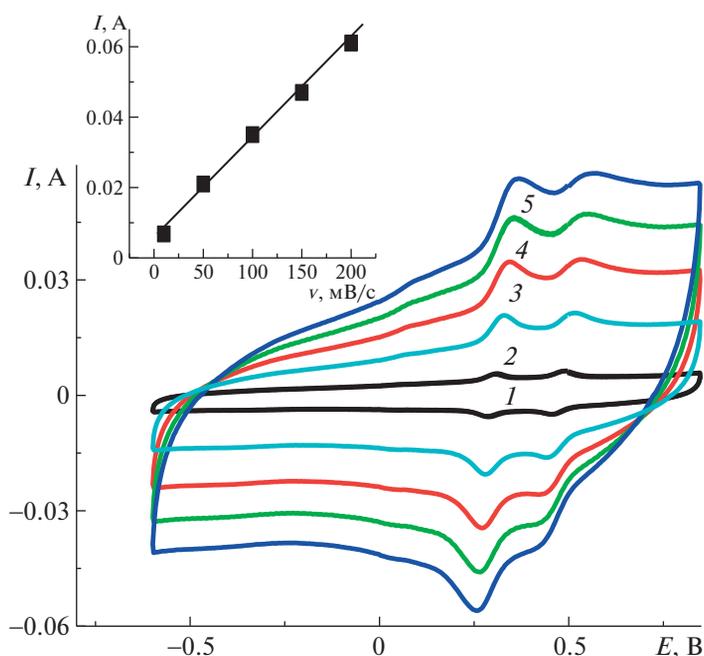


Рис. 10. ЦВА электрода ПДФАК/АГФ при скорости циклирования 10 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4) и 200 мВ/с (5). На вставке показана зависимость анодного тока от скорости циклирования.

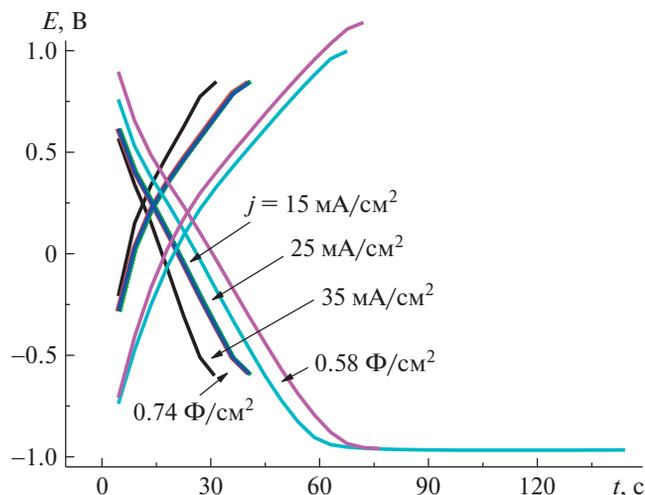


Рис. 11. Зарядно-разрядные зависимости электрода ПДФАК/АГФ и рассчитанные $C_{уд}$.

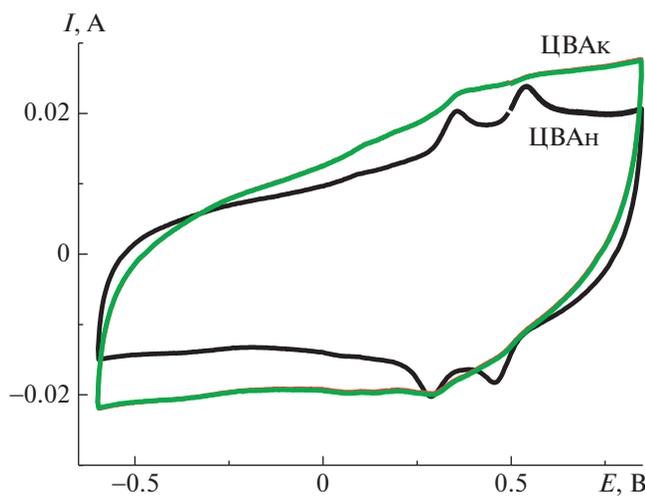


Рис. 12. Начальная и конечная ЦВА электрода ПДФАК/АГФ.

достигающие 0.74 Ф/см^2 при $j = 35 \text{ мА/см}^2$, а также возможность работы ПДФАК/АГФ в широком интервале потенциалов ($-1 \text{ В} \dots +1 \text{ В}$). При разной плотности тока и в различных интервалах циклирования кулоновская эффективность ПДФАК/АГФ составляет 98–100%. После 300 циклирований при $\nu = 200 \text{ мВ/с}$ (ЦВА_к, рис. 12) редокс-переходы практически исчезают, и ЦВА приобретает характерную для суперконденсаторов квазипрямоугольную форму. Таким образом, основной вклад в электрохимическую емкость ПДФАК/АГФ вносит двойнослойное зарядение в отличие от покрытия ПДФАК на СУ, где наблюдается значительный вклад фарадеевской псевдоемкости (рис. 7). Это может быть связано с внедрением полимера в поры АГФ и с образованием координационных связей между полимером и графеновыми нанодисками в порах [21, 22].

Физико-химическое изучение полученных полимерных покрытий ПДФАК/СУ и ПДФАК/АГФ

Морфология электросинтезированных композитных электродов. На рис. 13 приведены СЭМ-микрофотографии исследуемых электродных подложек. В отличие от гладкой поверхности СУ на шероховатой поверхности АГФ хорошо видны складки графеновых нанодисков. Такое отличие проявляется в дальнейшем и в морфологии поверхности электродов после проведения электросинтеза полимерных покрытий на АГФ (рис. 14). На микрофотографии поверхности электрода, снятой сразу после электросинтеза ПДФАК на СУ, (рис. 14а) видно, что покрытие ПДФАК/СУ имеет достаточно плотную грубую глобулярную морфологию с размером глобул 200–400 нм.

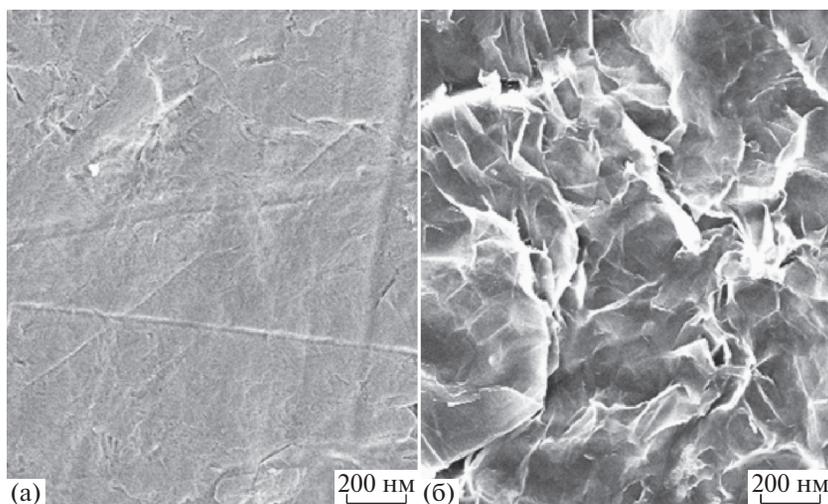


Рис. 13. СЭМ-изображение поверхности СУ (а) и АГФ (б).

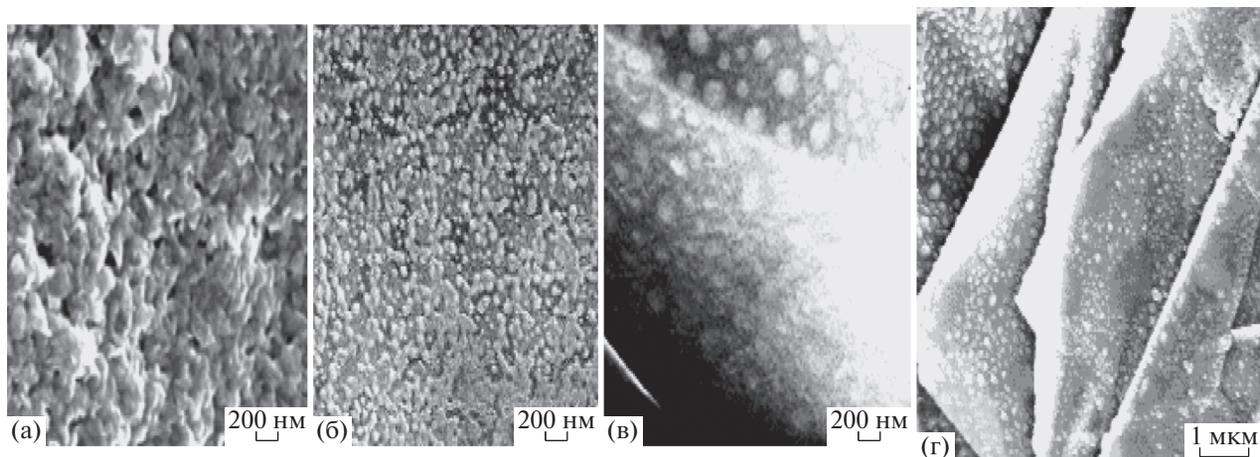


Рис. 14. Микрофотографии ПДФАК/СУ (а), ПДФАК/АГФ_ш(б), ПДФАК/АГФ (в, г).

Покрытие ПДФАК на АГФ (рис. 14б), полученное после электросинтеза в щелочной среде (до помещения образца в кислоту), характеризуется однородной глобулярной морфологией, с размером глобул 20–50 нм. При этом глобулы отделены друг от друга. Отсюда следует, что рост покрытия происходит на активных центрах на графеновых нанолитах АГФ. В покрытии ПДФАК/АГФ после циклирования в 1 М H_2SO_4 размер глобул (рис. 14в, 14г) значительно увеличивается до 100–150 нм. Хорошо видно, что они расположены равномерно на графеновых нанолитах и разделены значительными промежутками. Электрохимическому окислению мономера предшествует его адсорбция на поверхности АГФ за счет π -стекинга дифениламиновых фрагментов мономера с ароматическими звеньями графеновых нанолитов, а также за счет образования водородных связей с участием аминогрупп ДФАК и кислородсодержащих групп АГФ. Такое взаимодействие происходит уже на стадии адсорбции мономера на поверхности графеновых нанолитов. Этот факт доказан нами в работе [23] для случая полимеризации анилина на поверхности графеновой фольги с включением в процесс комплексобразования азотных и кислородных центров мономера с поверхностью АГФ. Заключение относительно предварительной адсорбции мономера на активных центрах АГФ согласуется с малой величиной $E_{\text{А-К}}$. Увеличение размеров глобул до 100–150 нм при длительном циклировании и зарядно-разрядных исследованиях может быть связано с конденсацией олигомеров в более длинные фрагменты, о чем свидетельствует и исчезновение второго анодного и значительное уменьшение первого анодного пиков на ЦВА_к (рис. 12). Это способствует снятию диффузионных ограничений для электрохимических процессов и двойнослойно-

му заряджению благодаря свободному доступу электролита в поры покрытия. Высокопроводящий графеновый каркас обеспечивает высокую электропроводность покрытия.

Рентгенофотоэлектронные спектры электросинтезированных покрытий ПДФАК на СУ и АГФ. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в данном исследовании была использована для того чтобы проследить изменения характеристических энергий связи C1s, N1s и O1s пиков, соответствующих функциональным группам ПДФАК после электросинтеза. При интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров были использованы данные работ [24–28]. Известно, что химическая окислительная полимеризация ДФАК может протекать по разным направлениям в кислотной и щелочной средах [13, 14]. Рост цепи в кислотной среде происходит путем C–C-присоединения в *para*-положениях фенильных колец (схема 1а), тогда как в щелочной среде рост полимерной цепи осуществляется путем C–C-присоединения в 2- и 4- положениях по отношению к азоту с образованием внутримолекулярных водородных связей вдоль всей полимерной цепи (схема 1б).

При полимеризации на подложке АГФ важным фактором является предварительная адсорбция мономера ДФАК, например, за счет водородных связей с кислородсодержащими (эпоксидными, гидроксильными) группами, которые создают островковое покрытие на поверхности АГФ [29]. Такая координация мономера может ориентировать рост цепи ПДФАК параллельно плоскости графенового нанолита. В результате образующийся полимер, скорее всего, будет иметь “плоскую” структуру без внутримолекулярных водородных связей. По аналогии с электрохимической полимеризацией дифениламина

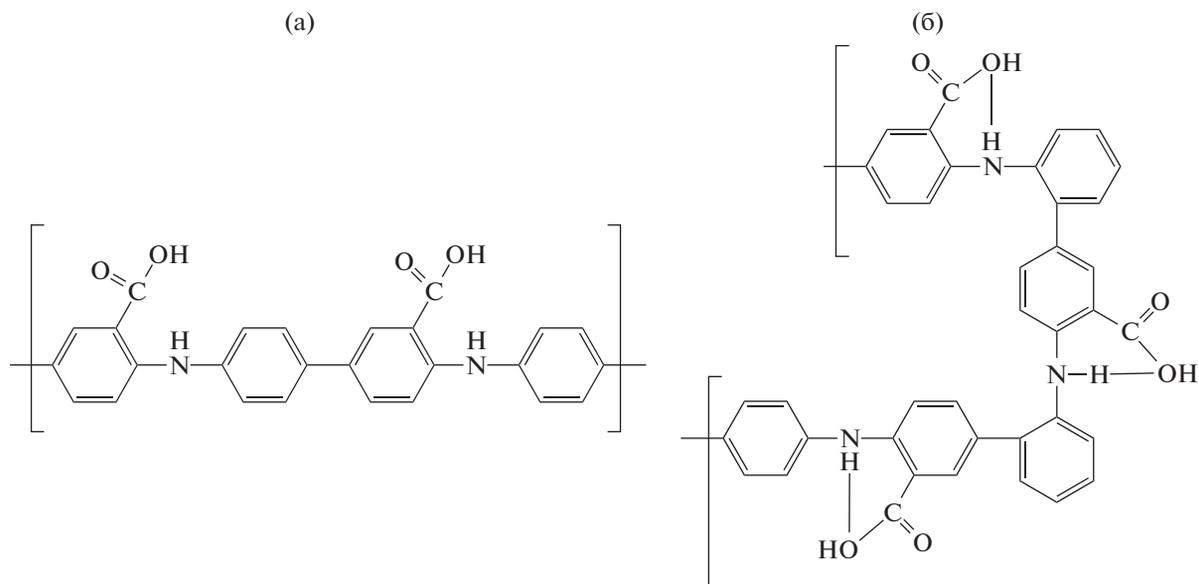
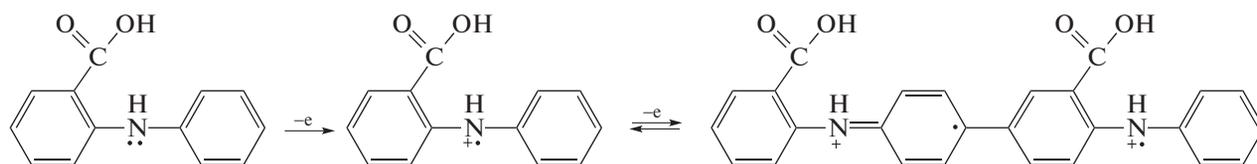


Схема 1

в ацетонитриле [17] в условиях дефицита протонов возможную последовательность реакций при

электрохимическом синтезе ПДФАК в NaOH можно представить следующим образом:



Однако в этих условиях карбоксильные группы должны быть в виде карбоксилат-ионов, присутствие которых обнаруживается только на спектре C1s для электрода ПДФАК/СУ, судя по появлению пиков невысокой интенсивности в области энергий связей 287–289 эВ (рис. 15, C1s, спектр 1). На поверхности электродов ПДФАК/АГФ после исследований в 1 М Н₂SO₄ (рис. 15, C1s, спектр 2) и ПДФАК/АГФ_{III} после электросинтеза в щелочной среде (рис. 15, C1s, спектр 3) в отличие от ПДФАК/СУ полимер взаимодействует с активированной поверхностью АГФ, в результате которого складываются благоприятные условия для образования водородных связей. В связи с этим на втором и третьем спектрах C1s отсутствуют пики энергий свободных связей 287–289 эВ.

Наиболее информативными оказались спектры N1s, на которых можно проследить влияние взаимодействия аминогрупп полимера с поверхностью АГФ, покрытой кислородсодержащими группами. Образование N-центром водородных связей снимает с атома N часть электронной плотности на образование этой связи. Как следствие, в спектрах N1s полимерного покрытия ПДФАК/АГФ (рис. 15, N1s, спектр 2) локализо-

вано сразу несколько вершин с энергиями связей 400, 401 и 401.7 эВ, что соответствует увеличению доли положительно заряженного азота по сравнению со спектрами 1 и 2_{III} (ПДФАК/СУ и ПДФАК/АГФ_{III}). По аналогии с полианилином можно отнести два последних пика 401 и 401.7 эВ к положительно заряженному имину в биполярном состоянии (дикацион-радикал) и протонированному амину в полярном состоянии (катион-радикал) [27]. Однако следует иметь в виду, что в среде 1 М Н₂SO₄ амино-группы протонированы, что вносит вклад в пик 401.9 эВ. Пик 400 эВ связан с фениленаминовой группой –NH–, участвующей в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Спектры O1s ПДФАК/СУ (спектр 1) свидетельствуют о наличии свободных групп С=О и О=C–ОН. На O1s спектрах ПДФАК/АГФ_{III} (2_{III}), ПДФАК/АГФ (2) можно зафиксировать только наличие групп С–ОН. Присутствие на спектрах ПДФАК/АГФ_{III}, ПДФАК/АГФ пиков с более высокими энергиями связи указывает на наличие связанной воды в образцах [30].

ИК-спектры электросинтезированных покрытий. На рис. 16 представлены ИК-спектры двух

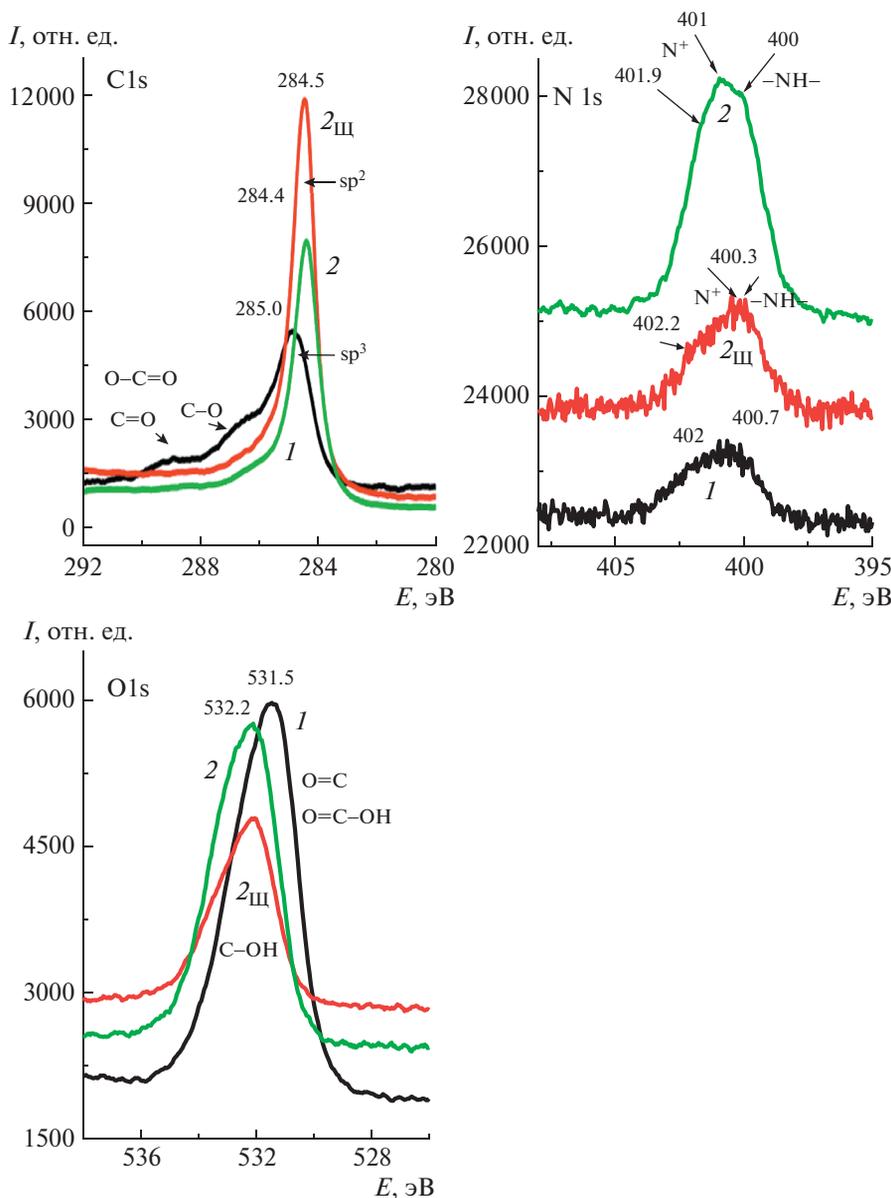


Рис. 15. Рентгенофотоэлектронные спектры ПДФАК/СУ после циклирования в 1 М H_2SO_4 (1), ПДФАК/АГФ после электросинтеза и циклирования в 1 М H_2SO_4 (2) и ПДФАК/АГФ_ш сразу после электросинтеза (2_ш).

образцов ПДФАК/СУ (спектр 1) и ПДФАК/АГФ (спектр 2). Для сравнения приведен ИК-спектр чистой АГФ (спектр 3). Полосы на спектрах 1 и 2 при 1397 и 1400 cm^{-1} относятся к аниону HSO_4^- , который присутствует после циклирования в 1 М H_2SO_4 [31]. В области 2700 – 3300 cm^{-1} расположен целый ряд полос, характеризующих наличие и состояние OH^- , включая их участие в межцепных и внутримолекулярных водородных связях, 1397 и 1400 cm^{-1} свидетельствуют о наличии группы $\text{C}-\text{N}$ [32]. Наличие группы $\text{C}-\text{N}^{\bullet+}$, соответствующей поляронному состоянию, подтверждает пик 880 cm^{-1} [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при электрополимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты на двух подложках – стеклоуглероде и анодированной графитовой фольге в щелочной среде образуются разные полимерные покрытия, которые различаются по морфологии (данные СЭМ) и содержанию функциональных групп (данные рентгенофотоэлектронных спектров) на поверхности. Исследование электрохимических свойств покрытий в 1 М H_2SO_4 показало что ПДФАК/АГФ имеет достаточно высокую поверхностную емкость 0.7 $\text{Ф}/\text{см}^2$ при $j = 35$ $\text{mA}/\text{см}^2$ и обеспечивает длительное цик-

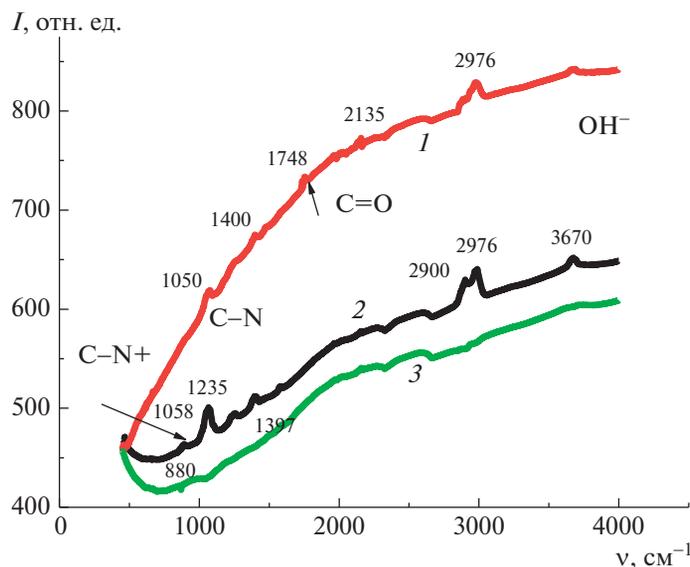


Рис. 16. ИК-спектры исследуемых поверхностей. Пояснения в тексте.

лирование в расширенном окне потенциалов от -1 до $+1$ В без существенного снижения емкости. Таким образом, электрод ПДФАК/АГФ представляется перспективным при создании стабильно работающих гибких суперконденсаторов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ИПХФ РАН (АААА-А19-119071190044-3 и ААА-А19-119061890019-5) и Госзаданием ИНХС РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра Черноголовка РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2017. V. 4. № 1. P. 133.
2. González A., Goikole E., Barren J.A., Mysyk R. // *Renewable Sustainable Energy Revs.* 2016. V. 58. P. 1189.
3. Shao H., Wu Y.-Ch., Lin Z., Tabernand P.-Lm., Simon P. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 3005.
4. Vadali V.S.S., Ramana G.V., Kumar P.S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 2418.
5. Kim B.C., Hong J.Y., Wallace G.G., Park H.S. // *Adv Energy Mater.* 2015. V. 5 (22). P. 1500959-1.
6. Zhang J., Zhao X.S. // *Chem. Sus. Chem.* 2012. V. 5. P. 818.
7. Gupta S., Price C. // *Composites B.* 2016. V. 105. P. 46.
8. Wang M., Xu Y.X. // *Chin. Chem. Lett.* 2016. V. 27. P. 1437.
9. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Kisel'eva S.G., Orlov A.V., Efimov O.N., Karpacheva G.P. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 6. P. 777.
10. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 493.
11. Abalyaeva V.V., Efimov M.N., Efimov O.N., Karpacheva G.P., Dremova N.N., Kabachkov E.N., Muratov D.G. // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 354. P. 136671.
12. Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // *Open J. Polym. Chem.* 2013. V. 3. P. 63.
13. Ozkan S.Z., Ereemeev I.S., Karpacheva G.P., Prudskova T.N., Veselova E.V., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A. // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 3–4. P. 107.
14. Ozkan S.Zh., Kostev A.I., Karpacheva G.P., Chernavskii P.A., Vasilev A.A., Muratov D.G. // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1568.
15. Nassa H.R., Souri A., Javadian A., Aminia M.K. // *Sensors Actuators B.* 2015. V. 215. P. 360.
16. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Dremova N.N., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Efimov O.N., Ionov S.G. // *Prot. Metals Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. № 2. P. 321.
17. Yang H., Bard A.J. // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1991. V. 306. P. 87.
18. Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D., Rountree E.S., Eisenhart T.T., Dempsey J.L. // *J. Chem. Educ.* 2018. V. 95. P. 197.
19. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 8. P. 745.
20. Rodrigues Sh., Munichadrain N.A., Shukla K. // *J. Appl. Electrochem.* 1998. V. 28. P. 1235.
21. Salavagione H.J., Martinez G., Ellis G. // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32 № 22. P. 1771.
22. Salvatierra R.V., Zitzer G., Savu S.-A., Alves A.P., Zarbin A.J.G., Chassé T., Casu M.B., Rocco M.L.M. // *Synth. Met.* 2015. V. 203. P. 16.

23. *Abalyaeva V.V., Dremova N.N., Kabachkov E.N., Efimov O.N.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 944.
24. *Neoh K.G., Kang E.T., and Tan K.L.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6777.
25. *Yanchun Z., Miao Ch. M., Chen X.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. № 2–3. P. 518.
26. *Lee T., Yun T., Park B., Sharma Bh., Song H.-K., Kim B.-S.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 21092.
27. *Kim M., Lee Ch., Jang J.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2489.
28. *Moyseowicz A., Gryglewicz G.* // Composites B. 2019. V. 159. P. 4.
29. *Shin D., Kim H.G., Ahn H., Jeong H., Kim Y.-J., Odkhuu D., Tsogbadrakh N., Lee H.-B.-R., Kim B.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 13979.
30. *Al-Mashat L., Shin K., Kalantar-zadeh K., Plessis J.D., Han S.H., Kojima R.W., Kaner R.B., Li D., Gou X., Samuel J., Wlodarsk W.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 39. P. 16168.
31. *Trehova M., Stejskal J.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 10. P. 1803.
32. *Wang Y., Li H., Xia Y.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2619.
33. *Janošević A., Ćirić-Marjanović G., Marjanović B., Holler P., Trehová M., Stejskal J.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 135606.

МЕДИЦИНСКИЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539.2:547.96

СТРУКТУРА ГИДРОГЕЛЕЙ И АКТИВНОСТЬ
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В НИХ БЕЛКОВ

© 2021 г. И. Л. Валуев^{a,*}, Л. В. Ванчугова^a, М. Ю. Горшкова^a,
Н. А. Сивов^a, Л. И. Валуев^a

^a 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 31.03.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Изучено влияние химического строения сшивающих агентов на активность белков в гидрогелях, полученных сополимеризацией акриламида, сшивающего агента и ненасыщенного производного белка. Показано, что взаимодействие звеньев гидрофобного сшивающего агента между собой, возрастающее с увеличением длины алифатического участка между двойными связями сшивателя, приводит к дополнительному “гидрофобному сшиванию” макромолекул и снижению активности иммобилизованного белка.

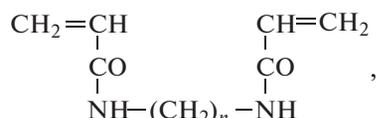
DOI: 10.31857/S2308113921040112

Интерес к полимерным гидрогелям с иммобилизованными белками обусловлен в первую очередь их уникальными возможностями для решения ряда прикладных задач по созданию высокоактивных каталитических систем и аффинных сорбентов, в том числе биосовместимых гемосорбентов для избирательного извлечения из крови токсичных соединений. В работах, посвященных решению подобных задач, сами гидрогели обычно рассматриваются как инертные носители, основная функция которых заключается в переводе белка в нерастворимое состояние [1–5]. Вместе с тем имеются данные о зависимости активности иммобилизованных белков от структуры гидрогелей, например от размеров пор в гидрогелях или от характера распределения пор по размерам [6]. Способы регулирования структуры, как правило, сводятся к варьированию концентрации мономера и сшивающего агента или к изменению условий полимеризации: природы растворителя, типа и количества инициатора, температуры и т.д., например, к проведению полимеризации в присутствии передатчика цепи или по механизму псевдоживой радикальной полимеризации [7].

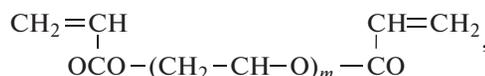
Цель настоящей работы – выяснение зависимости активности иммобилизованных белков от строения сшивающего агента, используемого при получении гидрогелей сополимеризацией ненасыщенного производного белка (макромономера) с акриламидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриламид, сшивающие агенты, персульфат аммония (“ДиаэМ”, Россия), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, трипсин, панкреатический ингибитор трипсина, N-α-бензоил-D,L-аргинин-*n*-нитроанилид (“Serva”, США), ингибитор трипсина из яиц утки (“Белмедпрепараты”, Беларусь). Сшивающими агентами служили бисакриламиды формулы



где $n = 1$ (БИС-1), 2 (БИС-2), 3 (БИС-3), 6 (БИС-6), или диакрилаты этиленгликоля формулы



где $m = 1$ (ДА-1), 2 (ДА-2), 3 (ДА-3), 4 (ДА-4).

Ненасыщенные производные белков (макромономеры) синтезировали реакцией хлорангидрида акриловой кислоты с аминогруппами белка. Поскольку одна из аминогрупп остатков лизина в ингибиторах входит в состав их реактивного центра [8], для ее защиты от дезактивирующего действия хлорангидрида ингибитор предварительно связывали в комплекс с нативным трипсином. Константа диссоциации комплекса равна 10^{-11} М [9]. Комплекс ацилировали по обычной методике

при pH 8,0, а затем для диссоциации комплекса раствор подкисляли соляной кислотой до pH 2,0. Разделение ацилированных трипсина и ингибитора проводили методом гель-хроматографии на колонке с Сефадексом G-50. Биологическая активность полученных макромономеров белков была равна активности нативных белков.

Полиакриламидные гидрогели получали полимеризацией при комнатной температуре в водном растворе смеси, содержащей акриламид, сшивающий агент и макромономер белка, под действием окислительно-восстановительной системы персульфат аммония – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (0,0044–0,22 моль/л). Раствор вакуумировали для удаления растворенного кислорода до давления 10–15 мм рт.ст. и выдерживали при комнатной температуре в течение 1–2 ч. Полученный гидрогель промывали бидистиллированной водой до полного удаления непрореагировавших соединений. Контроль осуществляли измерением показателя преломления промытых вод. Конверсия мономеров, оцененная гравиметрически, составляла 93–96%.

Концентрацию иммобилизованного в гидрогеле белка находили исходя из разницы его количества в исходном растворе и в промытых водах. Количество белка определяли измерением оптической плотности раствора при 280 нм на приборе “Hitachi-3410” (Япония), используя предварительно построенную калибровочную зависимость.

Степень набухания гидрогелей рассчитывали по формуле $S_r = m_1/m_2 - 1$, где m_1 и m_2 – масса равновесно набухшего и лиофильно высушенного гидрогеля соответственно.

Активность иммобилизованного трипсина оценивали по скорости гидролиза низкомолекулярного субстрата – N- α -бензоил-D,L-аргинин-*n*-нитроанилид [10] или по способности трипсина образовывать комплексы с панкреатическим или яичным ингибитором трипсина, а активность иммобилизованного ингибитора – по его способности образовывать комплексы с трипсином.

Для определения емкости гидрогелей по ингибитору 5 г геля инкубировали с 10 мл раствора 40 мг ингибитора в 0,05 М *трипс*-HCl буфере, pH 8,0, содержащем 0,5 М NaCl, при перемешивании до установления постоянного значения оптической плотности раствора ингибитора при 280 нм (обычно не более 2 ч). Связавшийся ингибитор элюировали 0,2 М KCl, pH 2,0. Концентрацию выделившегося ингибитора находили спектрофотометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К одному из основных параметров, характеризующих гидрогели, относится равновесная степень набухания гидрогелей в воде, определяемая в

основном составом исходной полимеризующейся смеси. С повышением концентрации сшивающего агента или с увеличением суммарной концентрации мономеров равновесная степень набухания уменьшается. Последнее в значительной степени связано с тем, что при низкой суммарной концентрации мономеров часть сшивающего агента используется на неэффективное внутримолекулярное сшивание, а не на сшивание макромолекул между собой [11].

В работе [12] было предположено, что увеличение расстояния между связями C=C в молекуле сшивающего агента должно приводить к изменению плотности сетки сшитого полимера и вызывать рост степени набухания гидрогеля. Вместе с тем, в работе [13] было показано, что при использовании сшивателей с гидрофобным алифатическим участком между двойными связями увеличение длины этого участка изменяет гидрофобно-гидрофильный баланс полимеризующейся системы и существенно влияет на процесс формирования надмолекулярной структуры гидрогелей. Можно предположить, что эти изменения, как и любые другие структурные изменения в гидрогелях, могут определять и активность связанного с полимером биологически активного вещества.

Для проверки данного предположения реакцией радикальной сополимеризации акриламида со сшивающими агентами различного строения (гидрофобными бисакриламидами или гидрофильными диакрилатами этиленгликоля) и макромономером панкреатического ингибитора трипсина или трипсина были синтезированы гидрогели с различным содержанием белка и изучена активность этих белков.

В табл. 1 приведены свойства гидрогелей, полученных сополимеризацией акриламида с макромономером панкреатического ингибитора трипсина в присутствии различных сшивателей.

Видно, что если сшивающими агентами служили диакрилаты этиленгликоля, степень набухания гидрогелей равномерно повышается с увеличением длины гидрофильного участка между двойными связями сшивателя. Это сопровождается снижением концентрации иммобилизованного ингибитора трипсина, что приводит к повышению доступности его макромолекул для достаточно высокомолекулярного трипсина и увеличению измеряемой активности ингибитора. Активность иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина составляет 60–70% от активности нативного ингибитора.

Иная картина наблюдается при использовании сшивающих агентов с гидрофобной развязкой между двойными связями. Увеличение числа метиленовых групп повышает гидрофобность макромолекул сополимера и усиливает их взаи-

Таблица 1. Свойства гидрогелей, полученных сополимеризацией 1.8 моль/л акриламида, 0.03 моль/л сшивающего агента и 0.0015 моль/л макромономера иммобилизованного ингибитора трипсина

Сшиватель	S_p , г воды/г полимера (± 0.6)	[Иммобилизованный ингибитор трипсина], мг/г геля (± 0.6)	Емкость, моль трипсина/моль иммобилизованного ингибитора трипсина (± 0.02)
ДА-1	13.4	4.1	0.60
ДА-2	16.3	3.9	0.63
ДА-3	17.9	2.9	0.70
ДА-4	21.2	2.5	0.73
БИС-1	11.8	4.2	0.66
БИС-2	11.2	4.3	0.60
БИС-3	8.9	6.3	0.57
БИС-6	9.0	6.2	0.55
БИС-1*	9.1	5.2	0.70

*Гидрогель получен сополимеризацией в присутствии повышенной концентрации БИС-1 (0.05 вместо 0.03 моль/л).

Таблица 2. Зависимость свойств гидрогелей, полученных сополимеризацией 1.8 моль/л акриламида и 0.03 моль/л сшивающего агента, от концентрации макромономера

Концентрация макромономера иммобилизованного ингибитора трипсина в исходной смеси, моль/л	S_p , г воды/г полимера (± 0.6)	[Иммобилизованный ингибитор трипсина], мг/г геля (± 0.3)	Емкость, моль трипсина/моль иммобилизованного ингибитора трипсина (± 0.02)
0.0005	8.2/17.6	2.1/1.0	0.68/0.76
0.0015	8.9/17.9	6.3/2.9	0.57/0.70
0.0030	9.7/18.3	8.6/5.6	0.54/0.79
0.0035	9.8/19.0	10.7/5.9	0.50/0.74

Примечание. В числителе – для БИС-3, в знаменателе – для ДА-3.

модействия между собой, что способствует дополнительному “гидрофобному сшиванию” гидрогелей и уменьшению их степени набухания. Экспериментально наблюдаемое при этом падение активности иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина обусловлено, вероятно, сближением его молекул и возникающими стерическими препятствиями для их взаимодействия с трипсином. Характер такого сближения определяется природой сшивающего агента. Гидрогели, полученные в присутствии 0.05 моль/л БИС-1 и 0.03 моль/л БИС-6, имеют близкие степени набухания, но существенную разную емкость по трипсину – 0.70 и 0.55 моль трипсина/моль иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина соответственно. Это означает, что “гидрофобное сшивание” вносит дополнительные трудности для взаимодействия иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина с трипсином именно на стадии взаимодействия, а не в процессе диффузии трипсина в объеме гидрогеля. Все синтезированные гидрогели абсолютно прозрачны даже для такого высоко-

молекулярного белка, как сывороточный альбумин с ММ 65000.

Стерические препятствия тем больше, чем выше концентрация иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина (табл. 2). Видно, что рост концентрации макромономера в исходной мономерной смеси при использовании обоих типов сшивателей естественно приводит к увеличению содержания иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина в гидрогеле и слегка повышает степень набухания гидрогелей, что характерно для реакции сополимеризации с участием макромономеров [14].

Что касается активности иммобилизованного ингибитора, то и в данном случае наличие дополнительного “гидрофобного сшивания” в гидрогелях, полученных в присутствии БИС-3, ограничивает доступность молекул иммобилизованного панкреатического ингибитора трипсина для трипсина и снижает емкость гидрогеля по этому ферменту.

Особенности гидрогелей, полученных в присутствии гидрофобных сшивающих агентов, про-

Таблица 3. Свойства гидрогелей, полученных сополимеризацией 1.8 моль/л акриламида, 0.03 моль/л сшивающего агента и 0.0004 моль/л макромономера трипсина

Сшиватель	S_p , г воды/г полимера (± 0.6)	[Трипсин] _{ИММ} , мг/г геля (± 0.6)	Активность, % от исх. ($\pm 4\%$) по отношению к		
			БАПА	ПИТ	ЯИТ
ДА-1	14.0	4.3	84	76	66
ДА-2	15.7	3.9	77	74	70
ДА-3	18.1	2.4	82	73	63
ДА-4	22.4	2.6	79	75	68
БИС-1	12.4	5.1	84	78	70
БИС-2	11.6	5.0	79	70	67
БИС-3	9.3	6.3	78	63	50
БИС-6	8.9	6.4	80	57	51
БИС-1*	9.0	6.1	82	77	68

Примечание. БАПА – N- α -бензоил-D,L-аргинин-*l*-нитроанилид, ПИТ – панкреатический ингибитор трипсина, ЯИТ – яичный ингибитор трипсина.

*Гидрогель получен сополимеризацией в присутствии повышенной концентрации БИС-1 (0.05 вместо 0.03 моль/л).

являются только в отношении связывающей способности иммобилизованных белков, но не их каталитической активности. В табл. 3 приведена зависимость активности имм. белка, в данном случае трипсина, от ММ субстрата. Видно, что каталитическая активность иммобилизованного трипсина по отношению к низкомолекулярному субстрату практически не зависит от природы сшивающего агента и степени набухания гидрогеля. Даже повышение концентрации иммобилизованного трипсина не создает стерических препятствий для такой реакции. Стерические препятствия проявляются только при использовании высокомолекулярных субстратов. Причем, чем выше ММ субстрата, тем ниже измеряемая активность иммобилизованного трипсина. И в этом случае проявляется эффект дополнительного “гидрофобного сшивания”. Наблюдаемое снижение активности иммобилизованного трипсина по отношению к высокомолекулярным субстратам при близких степенях набухания больше в гидрогелях, полученных в присутствии гидрофобных сшивателей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что химическое строение сшивающего агента сильно влияет на процесс формирования надмолекулярной структуры гидрогелей при сополимеризации акриламида и макромономера белка и определяет активность иммобилизованного белка по отношению к высокомолекулярным субстратам. Существенная роль при этом принадлежит нековалентному, гидрофобному сшиванию макромолекул. Обнаруженные закономерности использованы для повышения эффективности действия нашедшего клиническое применение гемосорбента “Ово-сорб”, гидрогелевого препарата “Рансулин” для

перорального введения инсулина и при получении высокоочищенных и стабильных белковых препаратов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angsantikul P., Mitragotri A.* // Trends Pharmacol. Sci. 2020. V. 41. № 10. P. 681.
2. *Wang T., Qu G., Wang C., Cheng Y., Shang J., Zheng J., Feng Z., Chen Q., He N.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 43. P. 13999.
3. *Diederich V.E., Studer P., Kern A., Lattuada M., Storti G., Sharma R.I., Snedeker J.G., Morbidelli M.* // Biotechnol. Bioeng. 2013. V. 110. № 5. P. 1508.
4. *Nalampang K., Panjakha R., Molloy R., Tighe B.J.* // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 2013. V. 24. № 11. P. 1291.
5. *Schoener C.A., Hutson H.N., Peppas N.A.* // J. Biomed. Mater. Res. 2013. V. 101. № 8. P. 2229.
6. *Valuev L.I., Valuev I.L., Vanchugova L.V., Obydennova I.L.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 5. P. 456.
7. *Vanchugova L.V., Valuev L.I., Valuev I.L., Talyzenkov Yu.A.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 1–2. P. 77.
8. *Chauvet J., Acher R.* // J. Biol. Chem. 1967. V. 242. P. 4274.
9. *Мосолюв В.В.* Протеолитические ферменты. М.: Наука, 1971.
10. *Erlanger D.F., Kokowski N., Cohen W.* // Arch. Biochem. Biophys. 1961.
11. *Cohen Y., Ramon O., Kopelman I.J., Mizrah S.J.* // Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 12. P. 1055.
12. *Rolfes H., Stepto R.F.T.* // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. № 2. P. 969.
13. *Валуев Л.И., Чунов В.В., Сытов Г.А., Шаназарова И.М., Кислая Л.Н., Синани В.А., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 787.
14. *Платэ Н.А., Валуев Л.И., Синани В.А., Чунов В.В.* // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 173.