СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 6, серия Б, 2021

ОБЗОРЫ

Функционализация альгината для микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток

Н. А. Леньшина, А. Н. Конев, М. А. Батенькин, П. С. Бардина, Е. И. Черкасова, А. В. Кашина, Е. В. Загайнова, В. Е. Загайнов, С. А. Чесноков 365

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в синтезе и модификации полимеров

Н. А. Леньшина, М. П. Шурыгина, С. А. Чесноков 383

СИНТЕЗ

Влияние свойств аниона на процесс формирования золя меди при восстановлении в растворе поли-N-винилпирролидона

Г. Ю. Остаева, В. В. Грушина, Е. А. Елисеева, И. Ю. Исаева, И. В. Моренко, А. А. Литманович 419

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Синтез сополимеров полиэтилентерефталата и 4'-гидроксибифенил-4-карбоновой кислоты методом переэтерификации

П. А. Михайлов, А. Г. Калита, К. В. Зуев, Д. В. Крамарев, О. Б. Ушакова, В. Г. Куличихин 427

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Терполимеры акрилонитрила, акриловой кислоты и алкилакрилатов: влияние алкилакрилата на термические свойства сополимеров

А. Ф. Ващенко, Р. В. Томс, М. С. Балашов, Н. Пичкунов, А. Ю. Гервальд, Н. И. Прокопов, Н. М. Максимов, А. В. Плуталова, Е. В. Черникова 437

Блок-статистические сополимеры стирола и акриловой кислоты: синтез и свойства

К. О. Минеева, Е. И. Меденцева, А. В. Плуталова, Н. С. Серхачева, А. В. Большакова, Е. А. Лысенко, Е. В. Черникова 456

Кинетика растворения полиакрилонитрила в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде в отсутствие и присутствии целлюлозы

Е. Э. Пальчикова, И. С. Макаров, М. И. Виноградов, Л. К. Голова, Г. К. Шамбилова, В. Г. Куличихин 469

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

Редкосшитый гидрогель с комбинированным влагоудерживающим и противоэрозионным действием

Л. О. Ильясов, И. Г. Панова, Н. А. Храбров, П. О. Кущев, Н. Г. Лойко, Ю. А. Николаев, А. А. Ярославов 479

КОМПОЗИТЫ

Блок-сополимеры стирола с 4-винилпиридином и акриловой кислотой в качестве стабилизирующих лигандов квантовых точек CdSe/ZnS

Я. И. Дериков, Г. А. Шандрюк, Р. В. Тальрозе 488

Стабилизация наночастиц золота блок-сополимерами стирола и 4-винилпиридина, синтезированными полимеризацией с обратимой передачей цепи
Я. И. Дериков, А. Д. Яблонович, Е. А. Литманович, С. В. Амарантов, Е. В. Черникова, Я. В. Кудрявцев 496

Реологические свойства и седиментационная устойчивость композиций полианионная целлюлоза–микробарит в водной среде
Е. А. Литманович, В. В. Ефремов, А. А. Ефимова, С. Б. Зезин 509

Спектральные характеристики и морфология композиционного материала на основе полилактида и алкоксизамещенных *мезо*-арилпорфиринов
Ю. В. Тертышная, М. С. Захаров, К. А. Жданова, Н. А. Брагина 521

Свойства растворов и полученных из водных растворов композиционных пленок хитозана и карбоксиметилхитозана с наночастицами монтмориллонита
А. М. Бочек, Е. Н. Попова, В. К. Лаврентьев, Б. З. Волчек, Е. Н. Власова, И. В. Зубров 531

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 365–382

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:547.458

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛЬГИНАТА ДЛЯ МИКРОИНКАПСУЛЯЦИИ ИНСУЛИН-ПРОДУЦИРУЮЩИХ КЛЕТОК

© 2021 г. Н. А. Леньшина[a,*], А. Н. Конев[a], М. А. Батенькин[a], П. С. Бардина[b], Е. И. Черкасова[b,c], А. В. Кашина[b], Е. В. Загайнова[b,c], В. Е. Загайнов[b,d], С. А. Чесноков[a]

[a] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Россия*

[b] *Приволжский исследовательский медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации 603005 Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1, Россия*

[c] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия*

[d] *ФБУЗ Приволжский окружной медицинский центр ФМБА России 603109 Нижний Новгород, ул. Ильинская,14, Россия*

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

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.
После доработки 01.07.2021 г.
Принята к публикации 31.08.2021 г.

Альгинат является одним из самых часто применяемых и хорошо изученных полисахаридов естественного происхождения для инкапсуляции биологических объектов. Альгинатные гидрогели обладают хорошей биосовместимостью и часто применяется для создания оболочек вокруг островков Лангерганса поджелудочной железы с целью получения стабильных трансплантатов для достижения долгосрочной нормогликемии и профилактики фатальных гипогликемий при абсолютных инсулин-дефицитных заболеваниях. Однако существует проблема отторжения и гибели инкапсулированного трансплантата вследствие иммунного ответа. Одним из направлений исследований по снижению отторжения и увеличению совместимости и стабильности альгинатной оболочки является химическая модификация альгината. На данный момент получено большое количество химически функционализированных альгинатов для различных целей. Это дает возможность для изучения взаимосвязи между характером модификации и свойствами модифицированных альгинатов. В обзоре рассмотрены способы и закономерности химической модификации альгината натрия для целей микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток.

DOI: 10.31857/S2308113921060127

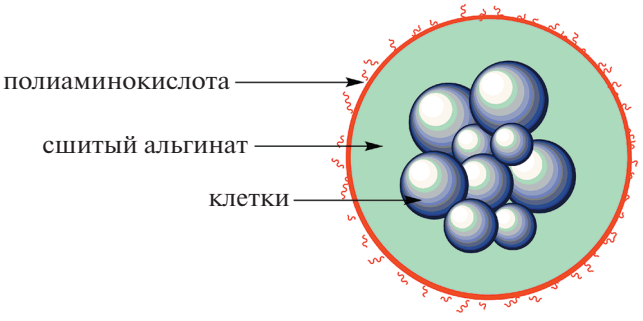
ВВЕДЕНИЕ

Трансплантация островков Лангерганса поджелудочной железы, способных выделять инсулин непосредственно в кровь в ответ на повышение уровня глюкозы, – эффективный и перспективный подход к лечению сахарного диабета первого типа и иных инсулин-дефицитных состояний. Этот подход в перспективе может позволить полностью освободить больного от необходимости пожизненных инъекций эндогенного инсулина, которые сейчас являются стандартом лечения [1–3]. Новейшие технологии доставки инсулина, такие как системы замкнутого цикла с непрерывным мониторингом уровня глюкозы и болюсной (непрерывной) инфузией как инсулина, так и глюкагона мало распространены из-за высоких затрат на закупку оборудования и замену сенсора, разрастания рубцовой ткани из-за многократных пункций микроиглами и преждевременный отказ сенсора [4]. Тем более искусственные системы не гарантируют полный гликемический контроль [5]. Трансплантация поджелудочной железы служит единственным патогенетическим методом лечения инсулин-дефицитных заболеваний и существенно улучшает качество жизни пациента [6]. Трансплантация органокомплекса поджелудочной железы и двенадцатиперстной кишки связана со значительным риском развития серьезных осложнений, таких как панкреатит, кровотечение, гуморальные и клеточные варианты отторжения. Кроме того, существующий дефицит органов ограничивает доступность операции [7]. Менее инвазивная альтернатива – трансплантация островков Лангерганса поджелудочной железы [8]. На данный момент наиболее прогрессивные клинические методики аллогенной трансплантации островков

поджелудочной железы позволяют достигать инсулин-независимости почти у 50% реципиентов через пять лет после трансплантации [9]. Достижение инсулин-независимости не является основной целью трансплантации, главное – профилактика фатальных гипогликемий, основной причины смерти пациентов с сахарным диабетом первого типа. Недостатком этого метода является необходимость применения иммуносупрессерной терапии, что ведет к снижению качества жизни пациента, увеличению риска инфекционных, онкологических, сердечно-сосудистых и метаболических заболеваний. Последствия долгосрочной иммуносупрессии могут во многом нивелировать плюсы использования трансплантата, что в совокупности с проблемой нехватки доноров делает широкое применение такого метода практически невозможным [10–12]. Инкапсуляция трансплантируемых клеток в пористые полимерные оболочки, защищающие трансплантированные клетки путем их физической изоляции от иммунных клеточных реакций организма, может позволить полностью отказаться от системной иммуносупрессии и значительно увеличить срок жизни клеток в организме реципиента. При этом полимерная оболочка для инкапсуляции должна удовлетворять следующим критериям [13, 14]: пропускать инсулин в кровь, а кислород, глюкозу и т.п. к клеткам; не пропускать лейкоциты, фагоциты; быть совместимой как с инкапсулированными клетками, так и с организмом реципиента, чтобы не вызывать иммунологическую и фиброзную реакции; не подвергаться биодеградации в течение длительного периода времени (5–10 лет); иметь гладкую топографию без шероховатой поверхности; желательно стимулировать рост сосудов вокруг капсулы (для лучшего снабжения инкапсулированных клеток питанием и быстрого “отвода”выделяемого инсулина).

Необходимость обеспечения максимальной выживаемости и сохранения нормальной жизнедеятельности клеток также накладывают ограничения на условия проведения процедуры инкапсуляции, такие как исключение применения органических растворителей; проведение процедуры в водном растворе, изотоничном относительно цитозоля клеток (в среде физиологического раствора в присутствии фосфатного буфера); поддержание pH между 7.2 и 7.5; поддержание температуры от комнатной до 40°C (в идеале – при 37°C в атмосфере насыщенного водяными парами 5% углекислого газа); для равномерного распределения клеток или островков и предотвращения седиментации раствор должен быстро образовывать гель.

Все это существенно сужает круг предполагаемых для использования материалов. Приведенным условиям хорошо соответствуют полимерные гидрогели. Многие водорастворимые природные полимеры, такие как агароза, хитозан, целлюлоза и коллаген, показывают неплохие результаты при инкапсуляции клеток [15]. Из синтетических полимеров в основном используются полиэтиленгликоль и его производные. Однако наиболее популярным полимером для инкапсуляции клеток является альгинат натрия [16–18], способный в присутствии поливалентных ионов быстро образовывать гидрогели при нейтральном pH и умеренных температурах. Свойства альгинатных капсул зависят от многих факторов: строения и чистоты альгината, типа сшивающего катиона, концентрации альгината и сшивающего катиона, размера капсул и т.д. Это означает, что в теории получить стабильные альгинатные капсулы, способные минимизировать фиброз и продлить срок жизни инкапсулированных клеток, можно за счет тщательного подбора реагентов и условий инкапсуляции. Однако даже в случае наилучшего выбора композиции и параметров не исключается дестабилизация капсул за счет вымывания катионов в физиологических условиях хелатирующими соединениями, такими как фосфаты, и замену их ионами натрия. Одним из первых и наиболее изученных подходов для повышения стабильности альгинатных микрокапсул является покрытие их полиаминокислотами, такими как поли-*L*-лизин, поли-*L*-орнитин и поли-*L*-гуанидин [19–23]. Это положительно сказывается на механических свойствах гидрогелей и увеличивает стабильность капсул, но может in vivo приводить к активации воспалительных цитокинов и увеличению фиброза [24]. Ниже показана покрытая слоем полиаминокислоты альгинатная капсула с клетками.



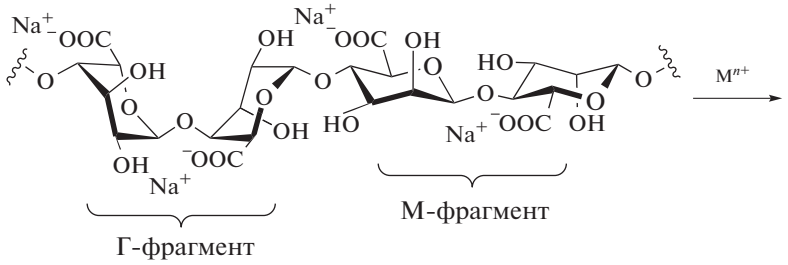
Несмотря на существенные достижения в стратегии использования альгината для инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток, при переходе к стадии клинических испытаний исследования часто терпят неудачу из-за смерти трансплантата вследствие иммунного ответа организма реципиента на инородное тело и разрушения капсулы. До сих пор не разработано универсаль-

ной методики, позволяющей инкапсулированным клеткам хорошо приживаться и долго функционировать в организме реципиента без применения системной иммуносупрессии.

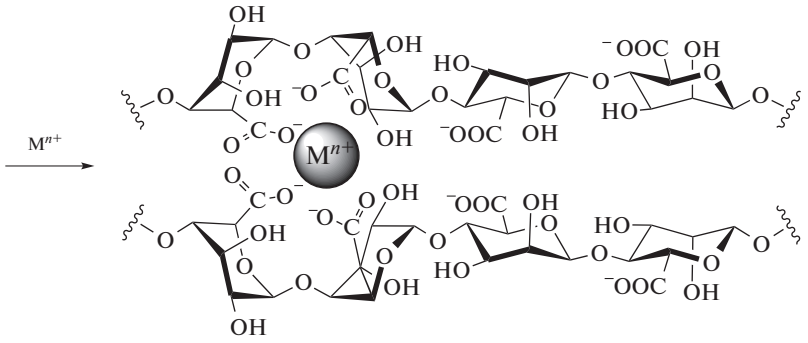
В настоящее время одним из многообещающих подходов к увеличению стабильности и совместимости альгинатных капсул является химическая модификация альгината. Данный обзор сфокусирован на описании химически модифицированных альгинатов, по которым имеются данные об их использовании для микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток.

НЕМОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛЬГИНАТ: СТРОЕНИЕ, МЕТОДЫ МИКРОИНКАПСУЛЯЦИИ

Альгинат натрия (I) представляет собой натриевую соль альгиновой кислоты – гетерополимера двух уроновых кислот β-D-маннуроновой кислоты (М) и ее эпимера α-*L*-гулуроновой (Г), соединенных гликозидными связями. Структура альгината натрия и сшивание альгината в присутствии двух- и более валентных катионов металлов приведена ниже.



I



II

Фрагменты β-D-маннуроновой и α-*L*-гулуроновой кислот формируют в полимерной молекуле гомополимерные фрагменты, так называемые М- и Г-блоки, и гетерофрагменты – МГ-блоки. Соотношения кислот в молекуле варьируется в зависимости от конкретного вида водорослей и может быть изменено при помощи обработки энзимами [25, 26]. Альгинат легко и быстро, но в то же время мягко (безвредно для клеток), образует гидрогели (II) с двухвалентными катионами (Ca^{2+}, Ba^{2+}) в физиологических условиях, имеет низкую стоимость и токсичность [16, 27, 28].

Свойства формирующихся из альгината капсул, в том числе проницаемость, зависят от многих факторов: степени сшивки, максимально возможная величина которой определяется строением альгината; соотношением и последовательным расположением М- и Г-блоков [29–31], а также молекулярной массой [32]. Было показано, что гелеобразование происходит в основном за счет связывания двухвалентных катионов с Г-блоками альгината [33–36]. Альгинат натрия способен образовывать гели с различными поливалентными катионами металлов [37–39]. Природа сшивающего катиона влияет на свойства полученных гидрогелей [40, 41]. Для инкапсуляции клеток в основном используют гидрогели, сшитые ионами Ca^{2+}, реже применяют ионы Ba^{2+}, поскольку их использование сильно ограничивается потенциальной токсичностью, создающей риск отравления при вымывании ионов в физиологических условиях [42]. Для альгинатных гелей с высоким содержанием Г-фрагментов стабильность размеров и прочность геля возрастают при переходе от ионов Ca^{2+} к ионам Ba^{2+}. Использование Ba^{2+} уменьшает размер сшитых капсул и снижает их проницаемость. Применение ионов Sr^{2+} приводит к образованию гелей с промежуточными характеристиками. Для альгината с высоким содержанием М-фрагментов было показано про-

тивоположное: капсулы, полученные с использованием ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} были крупнее капсул альгината кальция и имели тенденцию к большему набуханию, что также приводило к увеличению проницаемости. Исследования показали, что различные блоки в альгинате связывают ионы в разной степени. Так, ионы Ca^{2+} связываются только с Г- и МГ-блоками, ионы Ba^{2+} с Г- и в меньшей степени М-блоками, и ионы Sr^{2+} с Г-блоками [16, 43, 44]. Также показано, что более стабильные капсулы, сшитые ионами кальция, могут быть получены путем ферментативной модификации альгината, после которой он содержит только Г- и МГ-блоки [29]. Стабильности капсул также способствует сшивка альгината раствором ионов кальция с добавкой ионов бария. Полученные таким образом капсулы способны обеспечивать защиту от иммунных реакций инкапсулированных островков Лангерганса человека при трансплантации больным диабетом мышам на срок до 220 дней при достижении нормогликемии в среднем на 134 дня [30]. Данные о влиянии соотношения Г- и М-фрагментов на биосовместимость капсулы противоречивы [45–50]. На степень сшивки также влияют такие факторы как pH раствора [51], концентрации альгината и сшивающего катиона [52].

Исходя из размеров получающихся капсул выделяют макро-, микро- и наноинкапсуляцию [53, 54]. Микроинкапсуляция обычно представлена получением шарообразных капсул с диаметром от пары миллиметров до десятков микрометров (в случае клеток) [55]. Для целей иммуноизоляции клеток микроинкапсуляция наиболее распространена из-за оптимального соотношения объема капсулы к поверхности, которое обеспечивает быстрый обмен инсулином, кислородом и питательными веществами [56, 57]. Процесс микроинкапсуляции в общем виде включает в себя две стадии: 1 – генерация капель водного раствора смеси альгината и клеток, 2 – сшивание капель двухвалентными ионами с образованием капсул геля, ключевой стадией является получение капель альгинатного раствора. Методы микроинкапсуляции в основном классифицируются по способу их формирования. Для микроинкапсуляции клеток было разработано несколько методов [58, 59], включая получение эмульсий (рис. 1а) [60]; экструзию раствора альгината (рис. 1б) [61, 62]; электрораспыление (рис. 1в) [63, 64]; применение микрофлюидных устройств (рис. 1г) [65, 66]; микромолдинг (рис. 1д) [67, 68], в том числе с использованием полученных литографией молдов [69, 70].

Самый простой по техническому исполнению – эмульсионный метод. Его преимуществами являются низкая стоимость оборудования и простое масштабирование. Однако этот метод имеет недостатки, такие как высокая вариабельность размеров капсул, возможность повреждения капсул на границе раздела фаз [72], снижение выживаемости клеток из-за их контакта с органической фазой. По этим причинам эмульсионный метод сравнительно редко используется для микроинкапсуляции клеток, как и метод микромолдинга, который не позволяет сформировать сферические частицы, имеет сложности с осуществлением контроля над равномерностью сшивания и извлечением частиц геля из формы. Для дальнейшей трансплантации важно узкое распределение капсул по размерам и их воспроизводимость. Данным критериям хорошо соответствуют методы электрораспыления и микрофлюидики. Наиболее часто используемый метод микроинкапсуляции клеток – электрораспыление [73], в котором выброс капли из наконечника металлического капилляра осуществляется под действием электрического поля, при этом происходит перераспределение заряда в растворе и при достаточно сильном приложенном поле образуется струя, которая далее разлетается на мелкие капли [74]. Перспективным методом инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток считается использование микрофлюидных устройств, позволяющих достигать высокого уровня стандартизации условий инкапсуляции [75–79].

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛЬГИНАТ

В литературе описано много способов химической модификации альгината для различных целей [80–84]. Их можно условно разделить на два типа: модификация альгината без дополнительной сшивки и с целью осуществления дополнительной сшивки. Модификации альгината, не предполагающие дополнительной сшивки, в основном нацелены на снижение степени иммунного ответа: предотвращение образования фиброзной ткани вокруг капсулы и снижение воспалительных процессов. Модификация альгината фрагментами, обеспечивающими дополнительную сшивку, главным образом способствуют повышению стабильности капсулы за счет увеличения времени биодеградации. Большинство модификаций осуществляется по карбоксильной группе карбодиимидным методом с использованием водорастворимого карбодиимида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (**EDC**) в комбинации с N-гидроксисукцинимидом (**NHS**) [80, 81].

Модификация без дополнительной сшивки

Группа исследователей [85] составила библиотеку сшитых ионом бария гидрогелей на основе 774 синтезированных производных низкомолекулярного ($M_v \sim 25 \times 10^3$) альгината натрия с высоким содержанием фрагментов гулуроновой кислоты (>60%) [85]. Общая схема синтеза производных альгината натрия представлена ниже.

Были получены альгинатные производные, содержащие амино-, алкокси-, алкинильную или азидную группы. В ходе исследований показано, что 634 модифицированных альгината способны к гелеобразованию в присутствии двухвалентных катионов. Полученные с применением ионов бария гидрогели оценивали in vivo на иммунокомпетентных мышах линии C57BL/6J при подкожной имплантации. Анализ уровня острого воспаления проводили с помощью визуализирующего агента, который дает повышенную флуоресценцию в ответ на увеличение активности катепсина – маркера активации иммунных клеток. Двести функционализированных альгинатных гидрогелей продемонстрировали уровни флуоресценции ниже, чем у исходного немодифицированного альгинатного геля. Из них для 16 наиболее эффективных полимеров и еще 53 их структурных аналогов были получены микрокапсулы альгината бария диаметром от 300 до 350 мкм (размер, при котором альгинат индуцирует наиболее сильную реакцию на инородное тело [86]), и исследована степень образования на них фиброзной ткани по истечению 28 дней после внутрибрюшинной имплантации мышам линии C57BL/6J. Из протестированных полимеров авторы выделили три гидрогеля, для которых характерно наименьшее образование фиброза: III (сте-

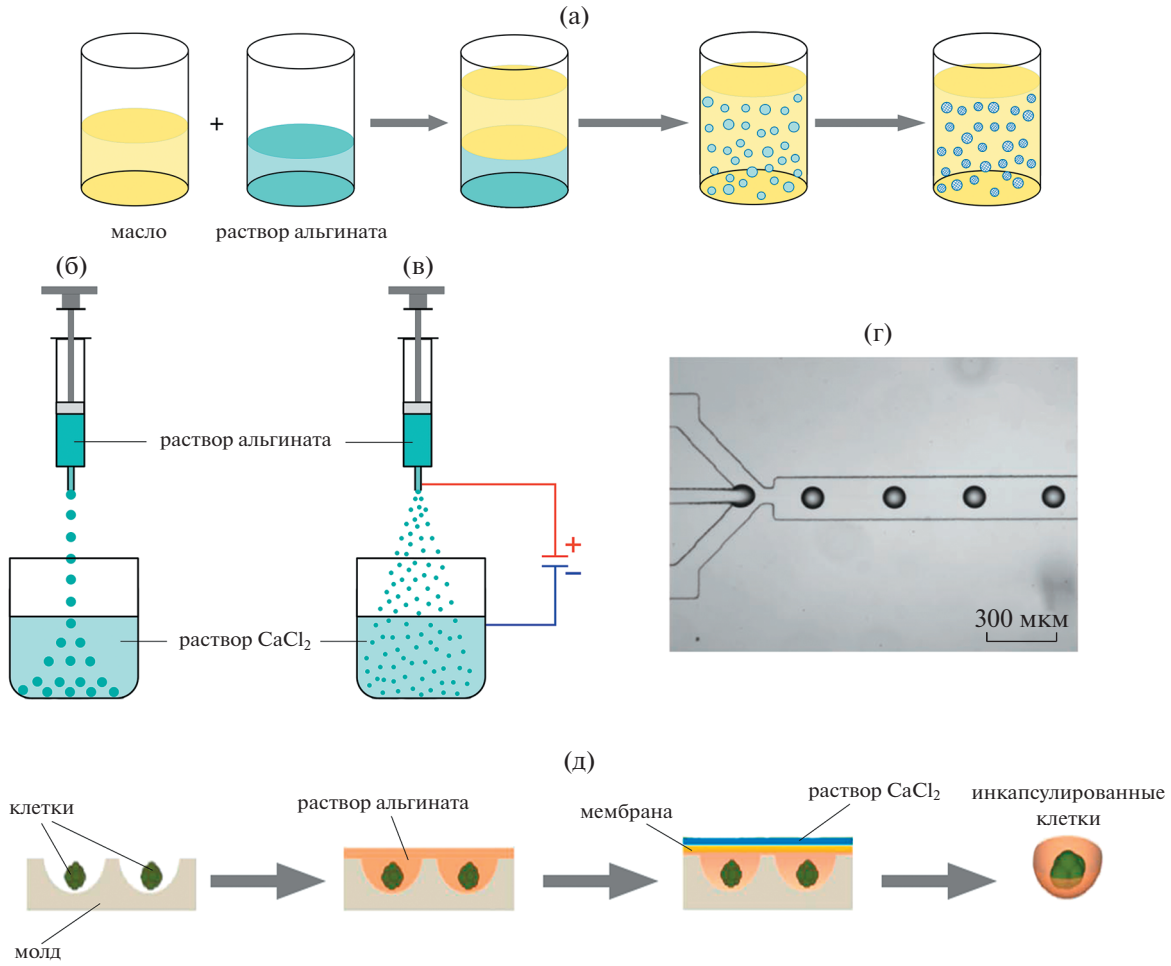
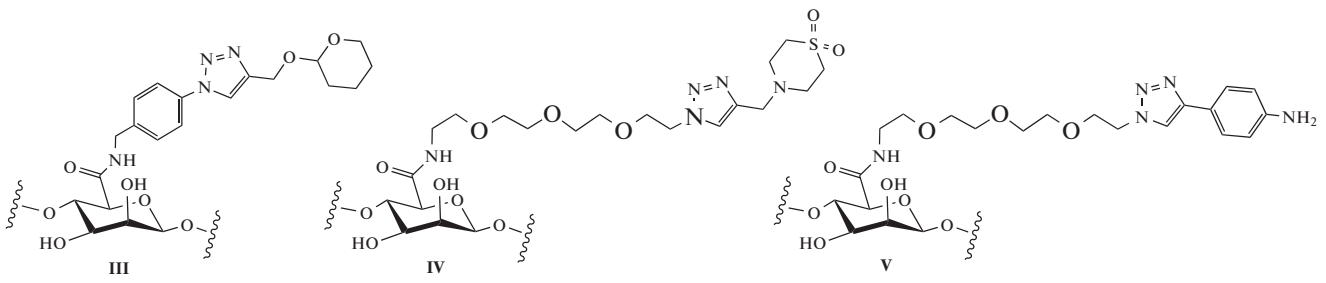


Рис. 1. Методы микроинкапсуляции клеток: а – эмульгирование, б – экструзия раствора, в – электрораспыление, г – микрофлюидика [71], д – микромолдинг [67]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

пень функционализации 14.7% (в расчете на количество карбоксильных групп)), IV (степень функционализации 24.9%) и V (степень функционализации 15.1%):



Эти гидрогели также продемонстрировали меньшую степень обрастания капсул фиброзной тканью после 6 месяцев трансплантации нечеловекообразным приматам по сравнению с исходным альгинатом.

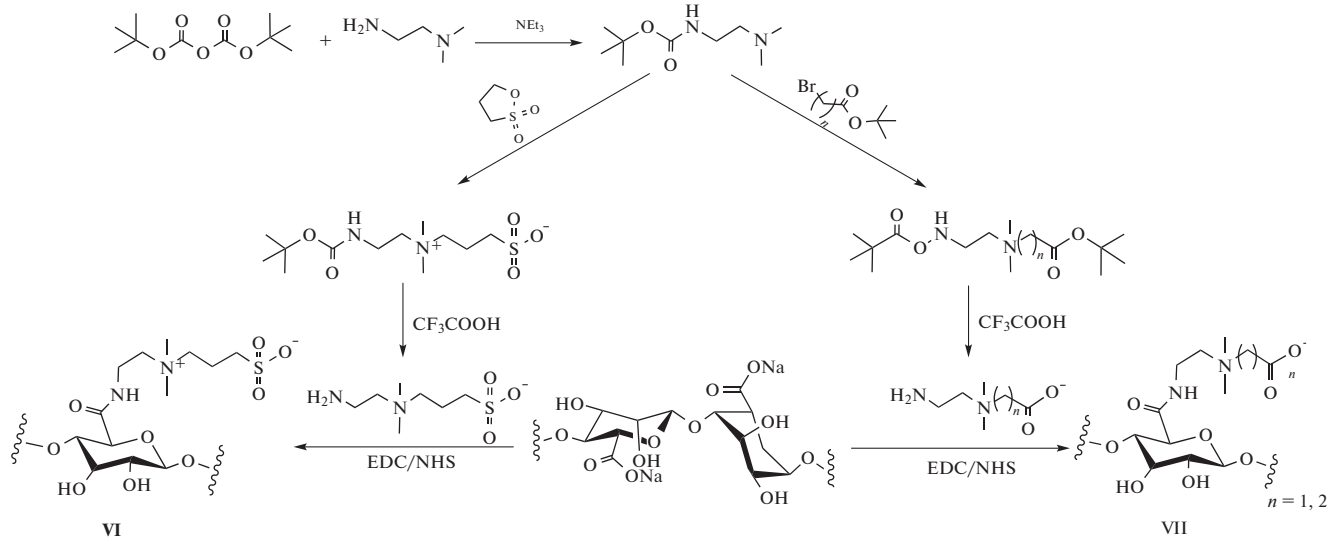
Методом конфокальной рамановской спектроскопии было изучено распределение функциональных групп в микрокапсуле. При этом оказалось, что для III и IV интенсивность сигналов от функциональных групп выше на поверхности микрокапсулы, чем в ее ядре. Капсулы из альгината V имели равномерное распределение сигнала по всему поперечному сечению, но модификация на поверхности также присутствовала. Все три полимера являются производными триазола, что позволило авторам высказать предположение

о том, что данный класс молекул может смягчать реакцию организма на инородное тело за счет ингибирования активации иммунных клеток на поверхности материалов и нарушения, таким образом, фиброзных процессов.

Лучшие результаты по снижению воспаления и фиброза показали гидрогели из производного IV, для которого и проводили дальнейшие исследования по инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток. Смесь производного IV с немодифицированным альгинатом в соотношении 87 : 13 по массе применяли для инкапсуляции β-клеток, полученных из стволовых клеток человека [87]. В соответствии с раннее опубликованными результатами для инкапсулированных в немодифицированный альгинатный гель островков Лангерганса крыс [86], в работе использовали сферические капсулы диаметром 1.5 мм. Полученные капсулы имели гетерогенную структуру с размерами пор в диапазоне от <1 мкм до 1–3 мкм, что позволяет предотвратить проникновение клеток и крупных белков. Инкапсулированные клетки трансплантировали во внутрибрюшинное пространство иммунокомпетентных мышей линии C57BL/6J с индуцированным диабетом первого типа. Показано, что такие трансплантаты индуцировали гликемическую коррекцию без какой-либо иммуносупрессии вплоть до их удаления через 174 дня после трансплантации. Извлеченные трансплантаты содержали жизнеспособные инсулин-продуцирующие клетки. Полученные результаты представляют собой первый пример долгосрочной гликемической коррекции на примере иммунокомпетентной модели животных с индуцированным диабетом первого типа с использованием β-клеток человека.

После этого производное IV было также протестировано как полимер для инкапсуляции аллогенных островков Лангерганса поджелудочной железы на модели нечеловекообразных приматов [88]. Исследования проводили на макаках циномолгус. Капсулы с островками поджелудочной железы макак получали с использованием смеси производного IV и немодифицированного альгината в соотношении 79.5 : 20.5 по массе. Для сшивания геля применяли ионы бария. Полученные микрокапсулы трансплантировали в сальниковую сумку макак. Использование капсулы из химически модифицированного альгината IV в сочетании с минимально инвазивной техникой трансплантации в сальниковую сумку обеспечивало жизнеспособность и чувствительность к глюкозе инкапсулированных аллогенных островков в течение 4 месяцев без применения иммуносупрессивной терапии. При извлечении через 1 месяц и 4 месяца после трансплантации на капсулах, полученных с использованием IV, не наблюдалось паракапсулярного фиброзного разрастания у 6 из 7 животных. Средняя выживаемость инкапсулированных островковых клеток составила 93.5% через 1 месяц и 90.0% через 4 месяца после трансплантации.

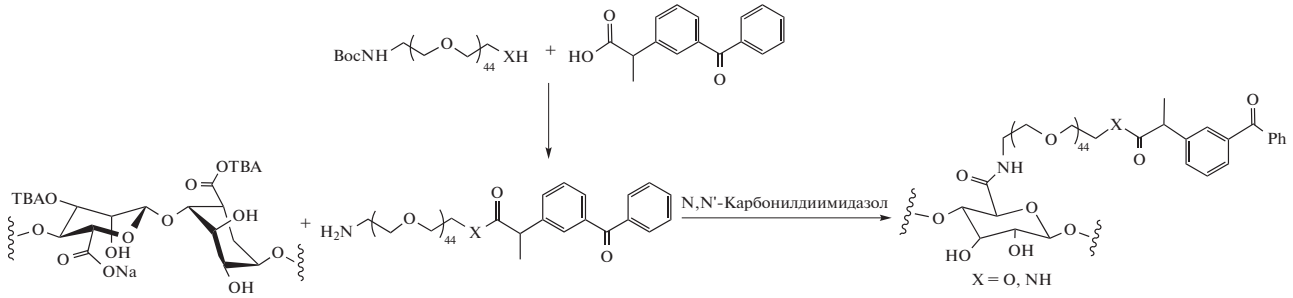
На основании данных о способности цвиттерионных полимеров снижать неспецифическую адсорбцию белка и других компонентов сыворотки и плазмы крови [89, 90] и препятствовать образованию фиброзной капсулы на поверхности гидрогелевого импланта [91] авторы [92] осуществили модификацию альгината натрия цвиттерионными фрагментами. В работе были синтезированы сульфобетаиновые (VI) и карбоксибетаиновые (VII) производные альгинатов натрия с разной ММ (25×10^3, $(75–220) \times 10^3$, $(200–300) \times 10^3$) и содержанием фрагментов гулуроновой кислоты >60%. Степень функционализации относительно исходного альгината составила 30.5% для производного VI и 24.7% производного VII.



VI VII

На сшитых ионом бария пустых капсулах размером 500–700 мкм было показано, что модифицированные гидрогели существенно снижают чрезмерное обрастание клетками микрокапсул альгината по сравнению с немодифицированными альгинатами у мышей линии C57BL/6J (внутрибрюшинная имплантация, извлечение через 14, 100 и 180 дней), собаках породы бигль (внутрибрюшинная имплантация, извлечение через 45 и 90 дней), геттингенских мини-пигов (имплантация в сальниковую сумку, извлечение через 1 месяц). При этом лучшие результаты показали модифицированные сульфобетаиновыми фрагментами гидрогели VI. После чего инкапсулированные в этот гидрогель островки поджелудочной железы крыс (размер капсул 800–1000 мкм) были трансплантированы иммунокомпетентным мышам линии C57BL/6J с индуцированным диабетом первого типа. Микрокапсулы из модифицированного альгината обеспечивали значительно лучший долгосрочный контроль гликемии, вплоть до 200 дней по сравнению с максимум 100 днями для немодифицированных капсул. Характеристика извлеченных микрокапсул и островков подтверждает способность к уменьшению фиброза при использовании модифицированных альгинатных микрокапсул. Извлеченные через 200 дней после трансплантации инкапсулированные в модифицированный альгинат островки были способны вырабатывать инсулин. Извлеченные микрокапсулы также практически не имели на поверхности клеточного разрастания и фиброза. Авторы статьи утверждают, что по сравнению с вышеописанным подходом (схема синтеза производных альгината натрия), модификация цвиттер-ионными фрагментами представляет собой гораздо более простую и менее дорогую стратегию для проектирования и разработки супербиосовместимых альгинатов.

Модификация альгината фрагментами соединений, используемых в совместной инкапсуляции. Совместная инкапсуляция островков поджелудочной железы с противовоспалительными и иммуносупрессивными препаратами, в том числе кетопрофеном [93], способствует смягчению иммунного ответа организма реципиента и снижению степени перикапсулярного фиброзного разрастания после трансплантации за счет высвобождения препарата [94–96]. На примере функционализированного кетопрофеном альгината было показано, что использование ковалентного связывания препарата и выделение его в процессе гидролиза связи в физиологических условиях при инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток может сделать такой эффект более долгосрочным [97]. Для этого были синтезированы производные альгината, содержащие кетопрофен, соединенный с гидроксильными группами альгината через ПЭГ-содержащий мостик посредством сложноэфирной или амидной связей:



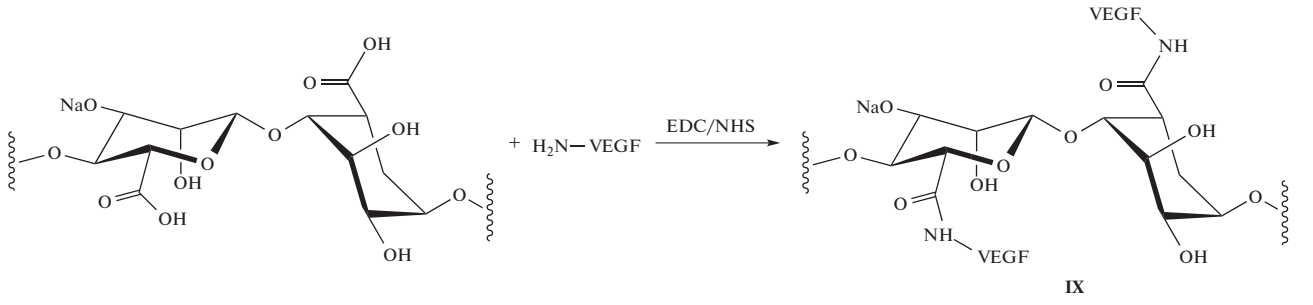
TBA – тетрабутиламмоний

VIII

За счет изменения соотношения ПЭГ-содержащего производного кетопрофена и альгината в реакции были получены производные со степенью функционализации 7 и 20%. Сшитые ионами кальция пустые капсулы, функционализированные кетопрофеном через сложноэфирную связь (диаметр 500–600 мкм), in vitro при физиологическом pH (7.4) показали постоянное высвобождение лекарственного средства в течение двух недель без эффекта взрывного высвобождения кетопрофена в течение первых часов после образования капсул. При тех же условиях для кетопрофенового производного с амидной связью в течение двух недель высвобождались только следы препарата из-за гораздо более медленной скорости гидролиза амидной связи. Через 14 дней оба типа пустых альгинатных капсул все еще выделяли кетопрофен. Содержащие β-клетки поджелудочной железы линии MIN6 капсулы, полученные из кетопрофенового производного со сложноэфирной связью, in vitro выделяли кетопрофен в более высоких концентрациях в течение первых 7 дней по сравнению с пустыми капсулами, что может быть связано с присутствием гидролитических ферментов сложноэфирной связи в клеточном содержимом. В целом ковалентное связывание альгината с кетопрофеном обеспечивает более длительное высвобождение лекарственного средства, контролируемое скоростью гидролиза химической связи. Для проведения in

vivo тестов пустые капсулы и капсулы, содержащие клетки MIN6, трансплантировали иммунокомпетентным мышам либо в брюшную полость, либо под почечную капсулу с последующим извлечением через 30 дней. Сравнение с капсулами из немодифицированного альгината, трансплантированными в тех же условиях, продемонстрировало явное снижение степени перикапсулярного фиброзного разрастания для капсул, функционализированных кетопрофеном. Воздействие было более выраженным, когда лекарственное средство было ковалентно соединено с помощью сложноэфирной связи, что позволяло достигать более высокой концентрации противовоспалительного препарата в месте трансплантации. Извлеченные инкапсулированные клетки были способны продуцировать инсулин.

Помимо работ, нацеленных на уменьшение степени обрастания капсул нежелательной фиброзной тканью, имеются исследования факторов, способствующих образованию вокруг капсулы сетки мелких сосудов, облегчающей снабжение инкапсулированных клеток кислородом и питательными веществами. Для инициирования васкуляризации и ангиогенеза при трансплантации применяются хорошо известный белок – фактор роста эндотелия сосудов (**VEGF**). Авторы [98] осуществили присоединение VEGF к альгинату ($M_w = 250 \times 10^3$) и сравнили влияние VEGF, химически связанного с альгинатом (**IX**), и совместно инкапсулированного свободного VEGF на ангиогенез и жизнеспособность инкапсулированных островков поджелудочной железы мышей при аллогенной трансплантации:

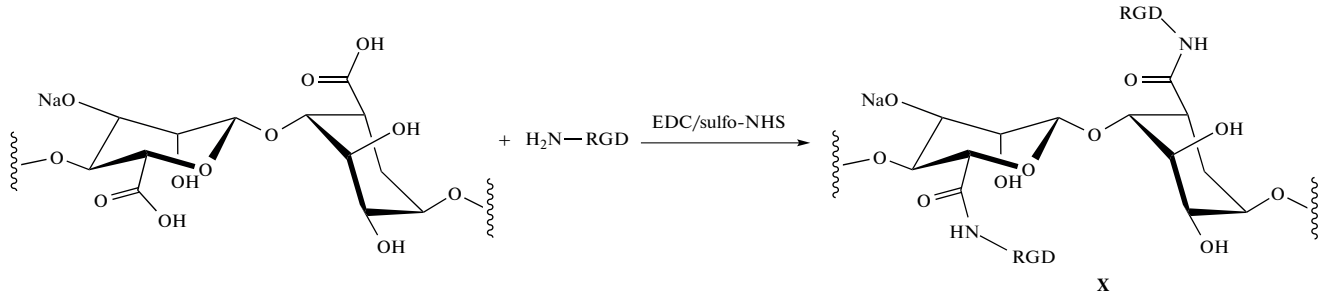


IX

Для инкапсуляции использовали 1.4 мас. %-ный раствор альгината IX с содержанием химически связанного VEGF 100 нг/мл – максимальное содержание VEGF, которое не сказывалось отрицательно на свойствах гидрогелей. Полученные из модифицированных альгинатов гидрогели при содержании VEGF больше 200–250 нг/мл для 1.4 мас. %-ного раствора демонстрировали резкое ухудшение механических свойств, и не могли образовывать достаточно плотно сшитый и сохраняющий форму гидрогель, который был бы пригоден для трансплантации. Химическое связывание предотвращает быстрое высвобождение VEGF и позволяет локально стимулировать васкуляризацию. В условиях in vitro для модифицированного альгинатного гидрогеля свободный VEGF не обнаруживался через 1 день и высвобождался только на 30% через один месяц за счет медленного гидролиза связи. Высвобождение 90% несвязанного VEGF из альгинатного гидрогеля наблюдалось в течение 24 ч. Диски геля полимера IX, не содержащие островков, толщиной 1 мм и диаметром 5 мм трансплантировали подкожно мышам линии C57BL/6. Извлеченные через 1 месяц трансплантаты были покрыты кровеносными сосудами разного размера, с рассчитанной плотностью 13.87 сосуда на 0.1 мм^2, что больше содержания сосудов в соседней нормальной ткани. Для контрольных альгинатного геля и альгинатного геля со свободным VEGF в той же концентрации рассчитанная плотностью составила 1.66 и 0.47 сосуда на 0.1 мм^2 соответственно. Далее инкапсулированные в эти три гидрогеля островки поджелудочной железы здоровых мышей линии C57BL/6 трансплантировали подкожно иммунокомпетентным мышам линии C57BL/6 с индуцированным диабетом первого типа. Нормогликемия достигалась на период около 45 дней для модифицированного альгината и до 15 дней для обоих контрольных гелей.

Извлечение островков поджелудочной железы из организма донора связано с разрушением их взаимодействий с внеклеточным матриксом [9]. Добавление белков внеклеточного матрикса способствует выживанию и нормальному функционированию инсулин-продуцирующих клеток [99–101]. На данный момент известны основные аминокислотные последовательности, которые встречаются во многих белках межклеточного матрикса и отвечают за адгезию клеток к нему, например, распространенная последовательность из *L*-аргинина, глицина и *L*-аспарагиновой кислот – так называемый RGD-фрагмент. Совместная инкапсуляция аргинилглициласпарагиновой кислоты (RGD-пептида) – трипептида, соответствующего RGD-фрагменту [101], положительно сказывается на выживаемости и функционировании островков поджелудочной железы

человека. Авторы работы [102] осуществили модификацию альгината натрия ((75–200) × 10^3, содержание фрагментов гулуроновой кислоты ~68%) RGD-пептидом.

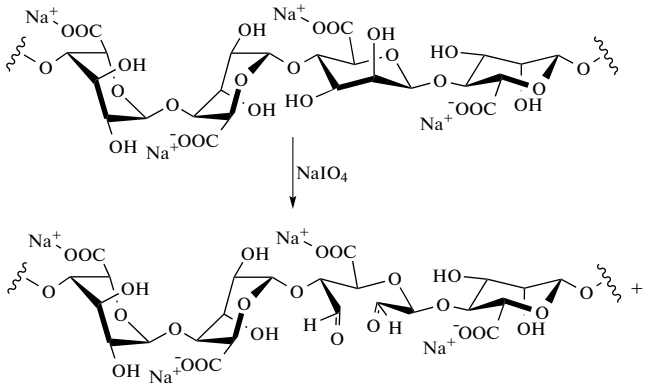


X

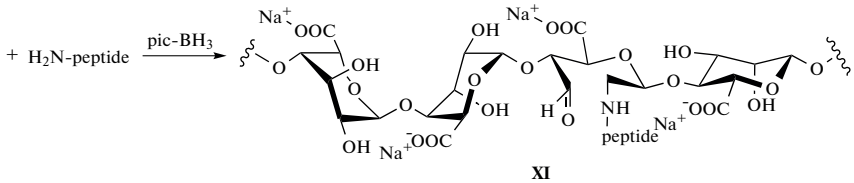
Синтезированное производное X использовали для инкапсуляции β-клеток островков поджелудочной железы линии INS-1E. Для этого брали 2%-ный раствор альгината с содержанием химически связанного пептида 200 мкмоль/л. Полученные микросферы с клетками (средний диаметр 1270 мкм) были трансплантированы в подкожное пространство, расположенное на шее, крысам Гото–Какидзаки с диабетом второго типа и извлечены через 21 день.

Инкапсулированные клетки обеспечивали улучшение гликемического профиля у больных диабетом крыс в течение всего времени эксперимента. После извлечения на капсулах наблюдалась тонкая мембрана коллагена, окружающая трансплантированные гидрогели. Эта мембрана оказалась хорошо васкуляризованной и имела множество микрососудов. Трансплантированные β-клетки после извлечения дают положительное окрашивание на инсулин, что указывает на их жизнеспособность и функциональную активность. В отличие от результатов, полученных in vitro, in vivo клетки INS-1E не образовывали псевдоостровковые сфероиды при трансплантации крысам: только несколько агломератов INS-1E были обнаружены внутри извлеченных капсул.

Альгинаты, функционализированные RGD-пептидом, также были получены с использованием эффективной двухстадийной процедуры, в которой альгинат окисляется *м*-периодатом натрия и затем функционализируется пептидом посредством восстановительного аминирования с использованием нетоксичного восстанавливающего агента 2-пиколин-боранового комплекса (**pic-BH_3**) [103]. Данная процедура позволяет увеличить степень функционализации пептидами и не приводит к связыванию N-ацилмочевины с альгинатным скелетом и образованию производных мочевины [104]. По этой методике были синтезированы и альгинаты, функционализированные пептидами LRE, YIGSR, PDGEA и PDSGR (XI), также отвечающими за адгезию клеток к межклеточному матриксу:



peptide = RGD, LRE, PDSGR, PDGEA, YIGSR

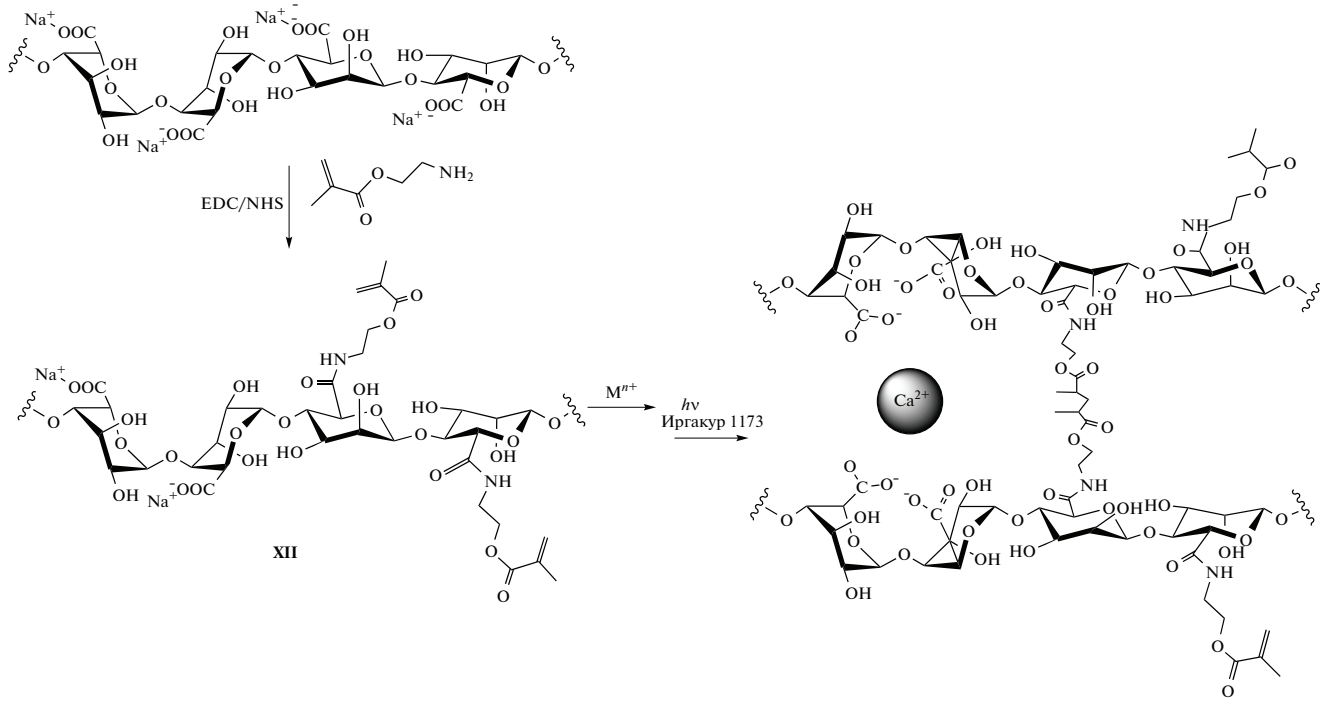


XI

В работе исследованы альгинаты со степенью функционализации до 8%, позволяющие получить сферические микрокапсулы. На инкапсулированных островках поджелудочной железы свиней in vitro показано, что только RGD-функционализированный альгинат повышает выживаемость и способность к стимулированной глюкозой секреции инсулина.

Модификация с целью обеспечения дополнительной сшивки

Капсулы с инсулин-продуцирующими клетками относятся к трансплантатам, предполагающим долгий срок использования. В данном случае относительно быстрая биодеградация оболочки, необходимая в случае замещения имплантата восстанавливающейся тканью организма в регенеративной медицине, приводит к нарушению защиты трансплантированных клеток и их гибели. Было замечено, что добавление ковалентной сшивки к ионной делает альгинатные гели более стабильными и может улучшать их механические свойства [105, 106]. Создать ковалентную сшивку в альгинатных гелях можно несколькими способами [107–110]. Один из них – проведение фотоинициируемой полимеризации специально введенных групп за счет функционализации исходного материала капсулы [111, 112], добавления полимеризационноспособных мономеров [113, 114] или сочетание этих двух подходов [115]. Первый подход в основном представлен работами с использованием метакрилированного альгината натрия [116, 117]. В литературе описано несколько методик введения метакриловых фрагментов в альгинат и проведения последующей фотополимеризации при инкапсуляции клеток [118, 119]. Применительно к инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток описан способ получения метакрилированного альгината XII реакцией с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата альгината и использования полученного полимера для инкапсуляции β-клеток линии MIN6 [120]:

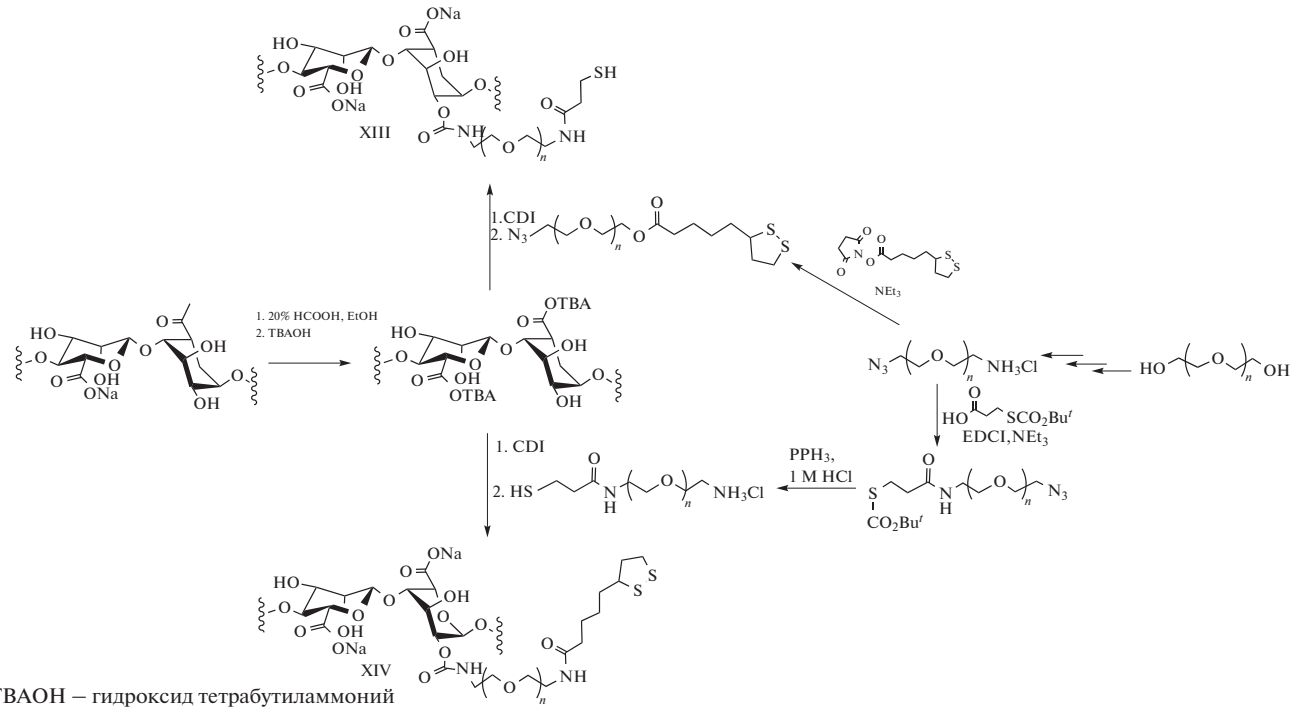


XII

Метакрилированные производные альгината XII были получены со степенью функционализации 0.31, 1.12, 2.19, 3.95 и 5.55%. Капсулы с использованием XII со средним диаметром 2560 мкм и 1350 мкм получали экструзией капли в сшивающий раствор хлорида кальция и последующим облучением ультрафиолетом в течение 15 мин в присутствии фотоинициатора Иргакура 1173 In vitro двойное сшивание приводило к улучшению стабильности капсул без какого-либо разрушения даже при самой низкой степени метакрилирования (0.31%), по сравнению с немодифицированным альгинатом, демонстрирующим быструю деструкцию капсул. Базовый уровень секреции инсулина для инкапсулированных клеток линии MIN6 in vitro был выше для капсул со

степенью метакрилирования 1.12%, однако различия между группами не были статистически значимыми. Выживаемость клеток составила более 95% через 10 дней после инкапсуляции для всех альгинатов. Для исследования стабильности метакрилированого гидрогеля in vivo пустые капсулы из метакрилированного альгината (1.12%) имплантировали в сальниковую сумку крыс Sprague Dawley совместно с локальной инъекцией 5 мкг липополисахарида для стимуляции сильного воспалительного ответа. Трансплантаты извлекали через 1 и 3 недели и подвергали гистологическому анализу. Через 1 неделю наблюдалось значительное воспаление и разрушение большей части неметакрилированных альгинатных микрокапсул, тогда как метакрилированные капсулы оставались неповрежденными. Капсулы с двойным сшиванием были стабильными в течение 3 недель.

Для инкапсуляции клеток линии MIN6 использовали альгинатные гидрогели с дополнительной ковалентной сшивкой за счет дисульфидных связей [121] – типа ковалентной сшивки, который чаще используют в исследованиях по таргетной доставке лекарств [122, 123]. Были получены производные альгината натрия, содержащие тиольные (XIII) (степень функционализации 5.2–13.0%) или 1,2-дитиолановые (XIV) (степень функционализации 6.7–21.0%) функциональные группы:

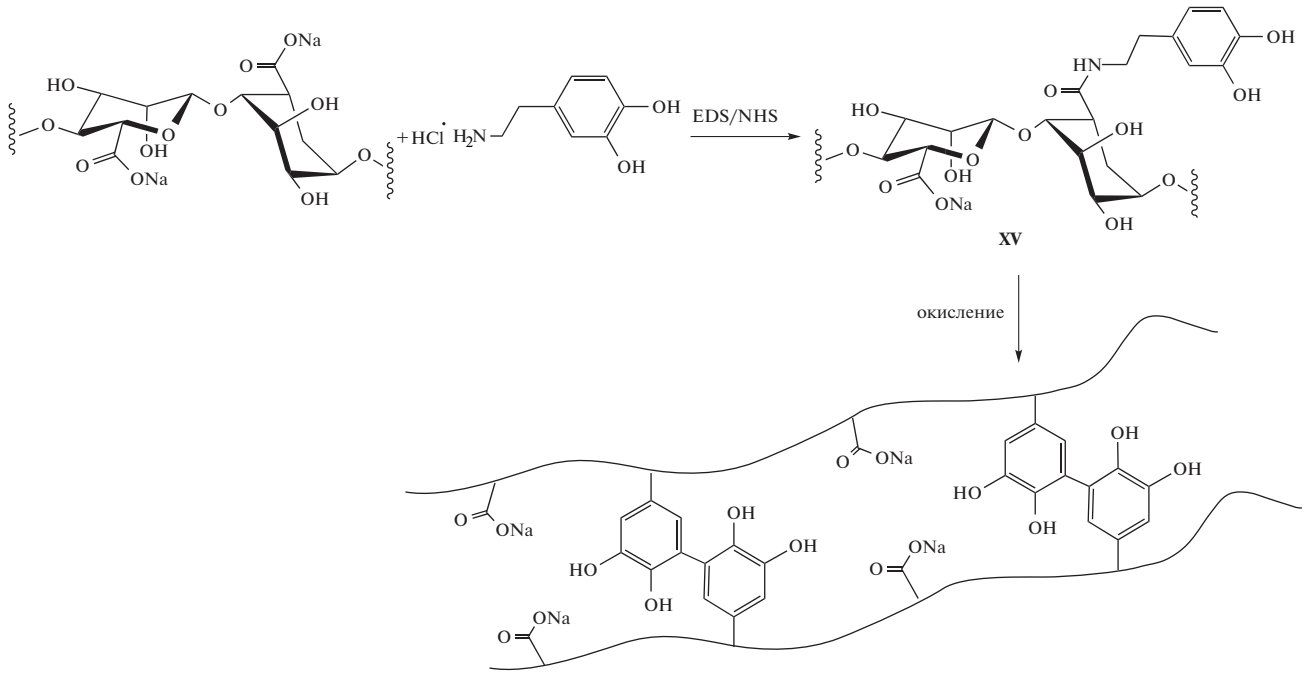


TBAOH – гидроксид тетрабутиламмоний
n = 22, 24

Получение капсул с двойной сшивкой из этих полимеров не требует введения фотоинициаторов. Капсулы формируются за счет быстрого ионного гелеобразования, а затем происходит медленное ковалентное сшивание. По сравнению с немодифицированными альгинатами гели с дисульфидным мостиком обладают улучшенными механическими свойствами, в частности, они лучше восстанавливали форму после нескольких сжатий. Для капсул диаметром 500 мкм средняя выживаемость клеток in vitro составила 70% через 15 дней, при этом инкапсуляция в оба геля in vitro не влияет на способность клеток выделять инсулин в ответ на стимуляцию глюкозой. Для гидрогелей с XIV (мостик ПЭГ с n = 44) наблюдалась деградация в среде свободных клеток через 10 дней. Пустые капсулы с диаметром ~ 1000 мкм имплантировали мышам в брюшину и извлекали через 30 дней, при этом не было обнаружено никаких признаков воспаления, образования соеди-

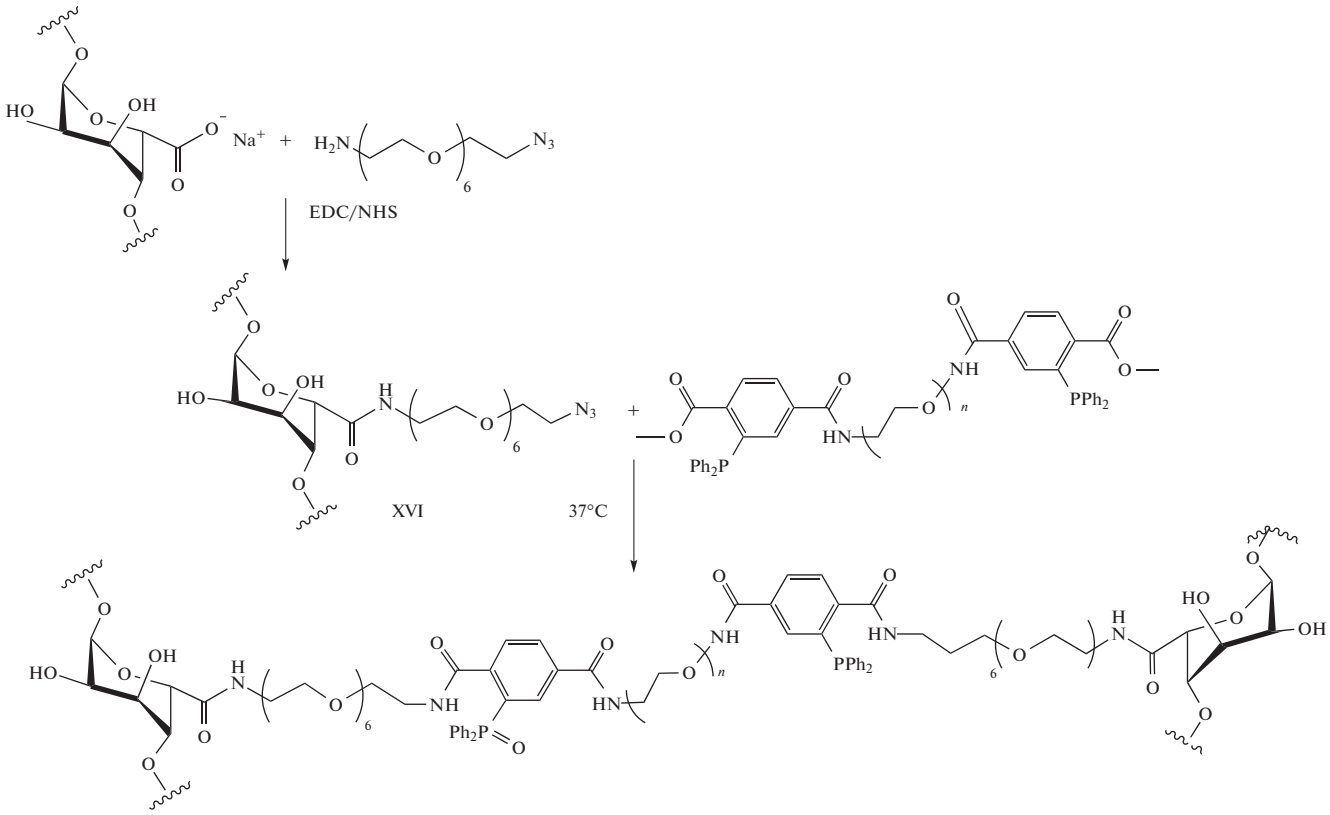
нительной ткани или фиброза (но нет информации об их целостности).

Существует направление исследований по увеличению стабильности альгинатных гидрогелей за счет полной замены ионных сшивающих связей на ковалентные, в том числе и с использованием сшивки между катехольными фрагментами [124, 125]. В исследовании [126] впервые была осуществлена инкапсуляция островковых клеток поджелудочной железы мыши в гидрогель из катехолсодержащего альгината (XV), сшитый только за счет димеризации катехольных фрагментов:

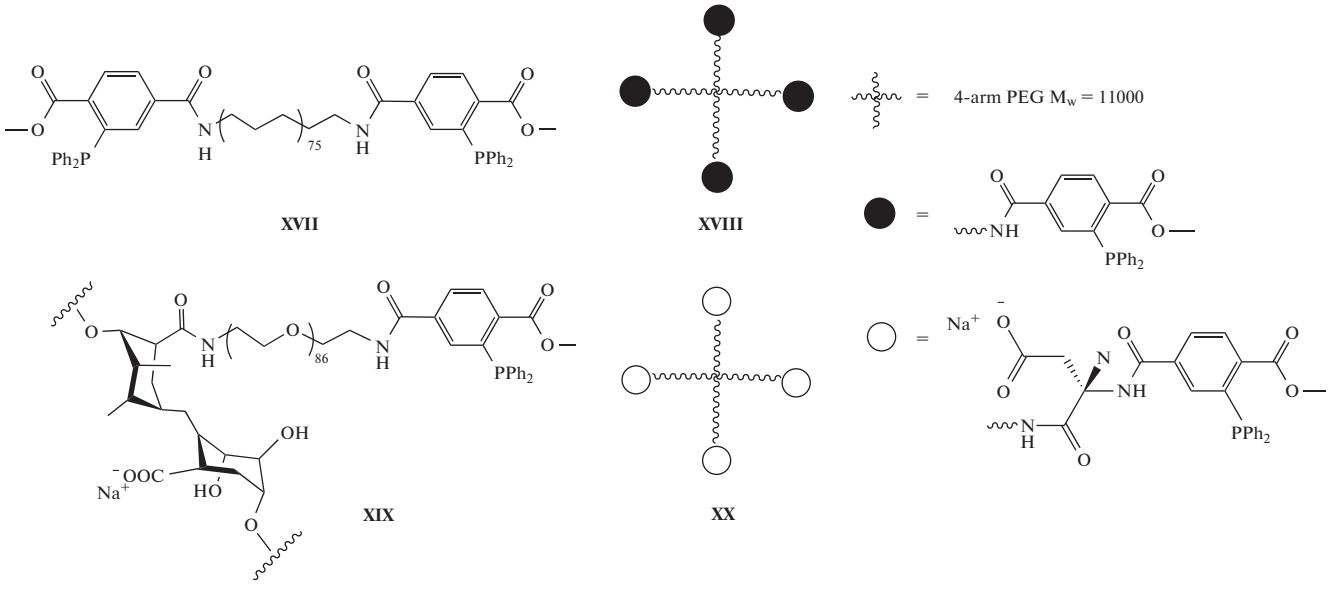


Полученные таким образом капсулы ex vivo не цитотоксичны для островковых клеток в течение длительного периода. Однако было замечено, что инкапсуляция в катехолсодержащий альгинат заметно снижает стимулированную глюкозой секрецию инсулина. В итоге авторами был сделан вывод о нецелесообразности применения катехола как сшивающего фрагмента для гелеобразования альгината при инкапсуляции островковых клеток и их трансплантации. Увеличение адгезионной способности гидрогеля за счет введения катехольных фрагментов может приводить к образованию прочных связей между поверхностью геля и клеточной мембраной [127]. На этом основании авторы предположили, что снижение секреции инсулина инкапсулированными в катехолсодержащей гель клетками может быть связано с нарушениями в работе мембранных белков островковых клеток, таких как транспортеры глюкозы, а также ионных каналов.

Простым и красивым способом снижения степени биодеградации является включение в материал химических сшивок, образованных за счет так называемых биоортогональных реакций – химических реакций, протекание которых внутри живых систем никак не сказывается на проходящих в них биохимических процессах и никак не влияют на их жизнедеятельность. Эти реакции не встречаются в живых системах, потому что в живых организмах отсутствуют ферменты, специализирующиеся на разрушении образующихся таким образом связей. По этой причине биоортогональные реакции часто используются для увеличения совместимости имплантируемых материалов и придания им стабильности за счет предотвращения деградации в организме. K.M. Gatta's-Asfura и соавторы [128] синтезировали азидсодержащий альгинат (XVI) (M_w = = (200–300) × 10^3, содержание гулуроновых фрагментов >60%) и использовали его для получения альгинатных гидрогелей с дополнительной ковалентной сшивкой биоортогональным лигированием по Штаудингеру:



Степень функционализации азидом варьировали от 3 до 13%. Функционализированный полимер способен к гелеобразованию в присутствии катионов Ca^{2+} или Ba^{2+}. Вместе с тем функционализация приводит к снижению взаимодействия с ионами кальция. Так, сшитые Ca^{2+} гранулы функционализированного альгината растворяются в течение 2 ч при комнатной температуре при инкубации в натрий-фосфатном буфере, не содержащим Ca^{2+}, в то время как стандартные гранулы альгината, сшитые Ca^{2+}, в тех же условиях не растворяются до >20 ч. Кроме того, оба сшитых Ba^{2+} альгината гидрогеля оставались стабильными в течение нескольких недель при инкубации в натрий-фосфатном буфере, не содержащем ионов Ba^{2+} или Ca^{2+}. В исследованиях использовали азидсодержащий альгинат со степенью функционализации 11%. Для ковалентной сшивки азидсодержащего альгината использовали несколько кросслинкеров [129]:



Были изготовлены две группы гидрогелей (диаметр капсул около 2.6 мм): альгинатный гель, сшитый ионами Ca^{2+} или Ba^{2+}, и альгинатный гель, сшитый ионами (Ca^{2+} или Ba^{2+}) и лигированием по Штаудингеру. Степень протекания реакции лигирования ~70% за 7 ч для всех кросслинкеров. Все исследованные гидрогели демонстрировали лучшую выживаемость и пролиферацию клеток по сравнению с немодифицированным альгинатом.

По результатам исследований авторы позиционируют кросслинкер XIX на основе альгината как самый перспективный из-за его способности хорошо смешиваться с азид-функционализированным альгинатом и образования ковалентной сшивки без предварительной инкубации, а также умеренной пролиферации клеток в полученных с его использованием капсулах.

В вышедшей в том же году, что и работа [129], публикации [130] описывается исследование влияния инкапсуляции в альгинатный гель, сшитый с использованием кросслинкера XVII, на выживаемость и жизнедеятельность клеток MIN6, крысиных и человеческих островков поджелудочной железы in vitro. Выживаемость всех трех инкапсулятов сопоставима с контрольными образцами из немодифиицрованного альгината. Однако для клеток MIN6 на седьмой день наблюдалась статистически значимая разница в метаболической активности. Для инкапсулированных островков не отмечалось существенной разницы в уровне секреции инсулина во всех группах. Пустые капсулы с двойной сшивкой менее склонны к набуханию и в отличие от контрольных капсул не растворяются при выдерживании в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты. В дальнейшем авторы использовали этот подход для получения тонкого трехслойного покрытия [131] и четырехслойного покрытия [132] для инкапсуляции островков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на существенные ограничения при проведении реакций с альгинатом натрия из-за его нерастворимости в органических растворителях и кислых водных растворах, на данный момент разработан ряд методик, позволяющих получать разнообразные функционализированные альгинаты. Модификации альгината для целей микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток проводятся в основном по карбоксильной группе. На данный момент в литературе имеется не так много работ, посвященных инкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток в функционализированные альгинатные гели. Из-за ограниченного количества публикаций по доклиническим исследованиям и отсутствия опубликованных работ с результатами клиническими испытаниями препаратов не установлено пока однозначного понимания взаимосвязи между характером модификации альгината и ее влиянием на активность инкапсулированных клеток in vivo и часто неизвестен иммунный ответ организма реципиента после трансплантации. Однако из имеющихся данных следует, что правильно подобранная химическая модификация альгината способна положительно влиять на способность капсулы из альгинатного геля препятствовать фиброзному обрастанию, снижать влияние иммунного ответа на капсулу, а также позволяет увеличивать ее стабильность и время биодеградации относительно капсул из немодифицированного альгината. Дальнейшие исследования в этом направлении могут способствовать устранению барьеров, которые в настоящее время ограничивают широкое применение трансплантации инкапсулированных аллогенных инсулин-продуцирующих клеток для лечения сахарного диабета первого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства здравоохранения Российской Федерации (Государственное задание АААА-А20-120022590096-6 по теме “Создание технологии инкапсуляции островков поджелудочной железы для компенсации абсолютных инсулин-дефицитных состояний”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballinger W.F., Lacy P.E.* // Society University Surgeons. 1972. V. 72. № 2. P. 175.
2. *Fan M.Y., Lum W.R.Z.P., Fu X.W., Levesque L., Tai I.T., Sun A.M.* // Diabetes. 1990. V. 39. № 5. P. 192.
3. *Altman J.J., Houlbert A., Callard P., McMillan P., Solomon B.A., Rosen J., Galetti P.M.* // Diabetes. 1986. V. 35. V. 6. P. 625.
4. *Bekiari E., Kitsios K., Thabit H.* // BMJ. 2018. V. 361. P. k131.
5. *Jacobs P.G., El Youssef J., Reddy R.* // Diabetes Obes. Metab. 2016. V. 18. № 11. P. 1110.
6. *Gruessner A.C., Gruessner R.W.* // Curr. Opin. Organ. Transplant. 2016. V. 21. № 4. P. 377.
7. *Kim J., Kang K., Drogemuller C.J., Wallace G.G., Coates P.T.* // Curr. Diab. Rep. 2019. V. 19. № 8. P. 53.
8. *Vantyghem M.-C., de Koning E.J.P., Pattou F., Rickels M.R.* // The Lancet. 2019. V. 394. № 10205. P. 1274.
9. *Pepper A.R., Bruni A., Shapiro A.M.J.* // Curr. Opin. Organ. Transplant. 2018. V. 23. № 4. P. 428.
10. *Desai N.M., Goss J.A., Deng S., Wolf B.A., Markmann E., Palanjian M., Shock A.P., Feliciano S., Brunicardi F.C., Barker C.F., Naji A., Markmann J.F.* // Transplantation. 2003. V. 76. № 11. P. 1623.
11. *Zhang N., Su D., Qu S., Tse T., Bottino R., Balamurugan A.N., Xu J., Bromberg J.S., Dong H.H.* // Diabetes. 2006. V. 55. P. 2429.

12. *Salama A.D., Womer K.L., Sayegh M.H.* // J. Immunol. 2007. V. 178. № 9. P. 5419.
13. *Strand B.L., Coron A.E., Skjak-Braek G.* // Stem Cells Transl. Med. 2017. V. 6. P. 1053.
14. Transplantation, Bioengineering, and Regeneration of the Endocrine Pancreas / Ed. by *G. Orlando, L. Piemonti, C. Ricordi, R.J. Stratta, R.W.G. Gruessner*. Cambridge: Acad. Press, 2020.
15. *Hu S., de Vos P.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. V. 7. P. 134.
16. *Lee K.Y., Mooney D.J.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 106.
17. *Kearney C.J., Mooney D.J.* // Nat. Mater. 2013. V. 12. P. 1004.
18. Polysaccharide Carriers for Drug Delivery / Ed. by *S. Maiti, S. Jana*. Cambridge: Woodhead Publ., 2019.
19. *Rockstad A.M., Brekke O.L., Steinkjer B., Ryan L., Kollarikova G., Strand B.L., Skjak-Braek G., Lambris J.D., Lacik I., Mollnes T.E., Espevika T.* // Biomaterials. 2013. V. 34. P. 621.
20. *Safley S.A., Cui H., Cauffiel S., Tucker-Burden C., Weber C.J.* // J. Diabetes Sci. Technol. 2008. V. 2. P. 760.
21. *Kollmer M., Appel A.A., Somo S.I., Brey E.M.* // Tissue Eng. B. 2015. V. 22. P. 34.
22. *Mooranian A., Negrulj R., Arfuso F., Al-Salami H.* // Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 2016. V. 44. P. 194.
23. *Kleinberger R.M., Burke N.A., Zhou C., Stover H.D.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2016. V. 27. P. 351.
24. *Strand B.L., Ryan L., In't Veld P., Kulseng B., Rokstad A.M., Skjåk-Bræk G., Espevik T.* // Cell Transplant. 2001. V. 10. P. 263.
25. Carbohydrate Biotechnology Protocols / Ed. by *C. Bucke*. Totowa: Humana Press, 1999.
26. Alginates: Biology and Applications / Ed. by *B.H.A. Rehm*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009.
27. *Otterlei M., Østgaard K., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Soon-Shiong P., Espevik T.* // J. Immunother. 1991. V. 10. P. 286.
28. *Pervaiz M., Ahmad I., Yousaf M., Kirn, S., Munawar A., Saeed Z., Adnan A., Gulzar T., Kamal T., Ahmad A., Rashidal A.* // Spectrochim. Acta A. 2019. V. 206. P. 642.
29. *Morch Y.A., Donati I., Strand B.L.* // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 2809.
30. *Qi M., Mørch Y., Lacík I., Formo K., Marchese E., Wang Y., Danielson K.K., Kinzer K., Wang S., Barbaro B., Kolláriková G., Chorvát Jr D., Hunkeler D., Skjåk-Bræk G., Oberholzer J., Strand B.L.* // Xenotransplantation. 2012. V. 19. P. 355.
31. *Drury J.L., Dennis R.G., Mooney D.J.* // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 3187.
32. *Martinsen A., Skjak-Braek G., Smidrsod O.* // Biotechnol. Bioeng. 1989. V. 33. P. 79.
33. *Emmerichs N., Wingender J., Flemming H.-C., Mayer C.* // Int. J. Biol. Macromol. 2004. V. 34. P. 73.
34. *Braccini I., Pérez S.* // Biomacromolecules. 2001. V. 2. P. 1089.
35. *Sikorski P., Mo F., Skjåk-Bræk G., Stokke B.T.* // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 2098.
36. *Hecht H., Srebnik S.* // Biomacromolecules. 2016. V. 17. № 6. P. 2160.
37. *Dodero A., Pianella L., Vicini S., Alloisio M., Ottonelli M., Castellano M.* // Eur. Polym. J. 2019. V. 118. P. 586.
38. *Iskandar L., Rojo L., Di Silvio L., Deb S.* // J. Biomater. Appl. 2019. V. 34. № 4. P. 573.
39. *Rodrigues R.J., Lagoa R.* // J. Carbohydr. Chem. 2006. V. 25. № 2-3. P. 219.
40. *Harper B.A., Barbut S., Lim L.-T., Marcone M.F.* // J. Food Sci. 2014. V. 79. № 4. P. E562.
41. *Urbanova M., Pavelkova M., Czernek J., Kubova K., Vyslouzil J., Pechova A., Molinkova D., Vyslouzil J., Vetchy D., Brus J.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. № 11. P. 4158.
42. *Mørch Y.A., Qi M., Gundersen P.O.M., Formo K., Lacik I., Skjåk-Bræk G., Oberholzer J., Strand B.L.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2012. V. 100A. P. 2939.
43. *Mørch Y.A., Donati I., Strand B. L., Skjåk-Bræk G.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. № 5. P. 1471.
44. *Haug A., Smidsrod O.* // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 843.
45. *Vériter S., Mergen J., Goebbels R.M., Aouassar N., Grégoire C., Jordan B., Levêque P., Gallez B., Gianello P., Dufrane D.* // Tissue Eng. A. 2010. V. 16. № 5. P. 1503.
46. *Tam S.K., Dusseault J., Bilodeau S., Langlois G., Hallé J.P., Yahia L.H.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2011. V. 98. № 1. P. 40.
47. *Otterlei M., Ostgaard K., Skjakbraek G., Smidsrod O., Soonshiong P., Espevik T.* // J. Immunother. 1991. V. 10. P. 286.
48. *Zimmermann U., Klock G., Federlin K., Haning K., Kowaslski M., Bretzel R.G., Horcher A., Entenmann H., Siebers U., Zekorn T.* // Electrophoresis. 1992. V. 13. P. 269.
49. *Orive G., Ponce S., Hernandez R.M., Gascon A.R., Igartua M., Pedraz J.L.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 3825.
50. *Heiligenstein S., Cucchiarini M., Laschke M.W., Bohle R.M., Kohn D., Menger M.D., Madry H.* // Tissue Eng. Part C: Methods. 2011. V. 17. № 8. P. 829.
51. *Chuang J.-J., Huang Y.-Y., Lo S.-H., Hsu T.-F., Huang W.-Y., Huang S.-L., Lin Y.-S.* // Int. J. Polym. Sci. 2017. V. 2017. Article ID 3902704.
52. *Правдюк А.И., Петренко Ю.А., Волкова Н.А., Петренко А.Ю.* // Биотехнология. 2010. № 3. С. 62.
53. *Chang T.M.S.* // Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology. 2004. V. 32. № 1. P. 1.
54. *Hwang P.T.J., Shah D.K., Garcia J.A., Bae C.Y., Lim D.-J., Huiszoon R.C., Alexander G.C., Jun H.-W.* // Nano Converg. 2016. V. 3. Article № 28.
55. *Lopez-Mendez T.B., Santos-Vizcaino E., Pedraz J.L., Hernandez R.M., Orive G.* // Drug Discov. Today. 2021. V. 26. № 3. P. 852.
56. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Desalination Systems: the Next Generation / Ed. by *A. Basile, E. Curcio*. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier, 2018.
57. *Murua A., Portero A., Orive G., Hernández R.M., de Castro M., Pedraz J.L.* // J. Control. Release. 2008. V. 132. № 2. P. 76.
58. Cell Microencapsulation / Ed. by *E.C. Opara*. Springer New York, 2017.

59. *Steele J.A.M., Halle J.-P., Poncelet D., Neufeld R.J.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2014. V. 67–68. P. 74.
60. *Hoesli C.A., Kiang R.L., Mocinecova D., Donald-Hague C., Lacík I., Kieffer T.J., Piret J.M.* // J. Biomed. Mater. Res. B. 2012. V. 100. P. 1017.
61. *Farias C., Lyman R., Hemingway C., Chau H., Mahacek A., Bouzos E., Mobed-Miremadi M.* // Bioengineering. 2018. V. 5. P. 59.
62. *Silva M.P., Tulini F.L., Martins E., Penning M., Fávaro-Trindade C.S., Poncelet D.* // LWT. 2018. V. 89. P. 392.
63. *Yang D., Wu W., Wang S.* // Int. J. Polym. Mater. 2018. V. 67. № 18. P. 1087.
64. *Boda S.K., Li X., Xie J.* // J. Aerosol Sci. 2018. V. 125. P. 164.
65. *Headen D., García J., García A.* // Microsyst. Nanoeng. 2018. V. 4. P. 17076.
66. *Rossow T., Lienemann P.S., Mooney D.J.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 2. P. 1600380.
67. *Lee B.R., Hwang J.W., Choi Y.Y., Wong S.F., Hwang Y.H., Lee D.Y., Lee S.-H.* // Biomaterials. 2012. V. 33. № 3. P. 837.
68. *Lee K.H., Kim S.-H., Ryoo J.H., Wong S.F., Lee S.-H.* // Lab Chip. 2011. V. 11. P. 1168.
69. *Choe G., Park J., Park H., Lee J.Y.* // Polymers. 2018. V. 10. № 9. P. 997.
70. *Kang A.R., Park J.S., Ju J., Jeong G.S., Lee S.-H.* // Biomaterials. 2014. V. 35. № 9. P. 2651.
71. *Zhang H., Tumarkin E., Peerani R., Nie Z., Sullan R.M.A., Walker G.C., Kumacheva E.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 37. P. 12205.
72. *Ekerdt B.L., Fuentes C.M., Lei Y., Adil M.M., Ramasubramanian A., Segalman R.A., Schaffer D.V.* // Adv. Healthc. Mater. 2018. V. 7. P. 1800225.
73. *Nikoo A.M., Kadkhodaee R., Ghorani B., Razzaq H., Tucker N.* // J. Microencapsul. 2016. V. 33. № 7. P. 605.
74. *Rutkowski S., Si T., Gai M., Frueh J., He Q.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 24243.
75. *Opara E.C., Mirmalek-Sani S.-H., Khanna O., Moya M.L., Brey E.M.* // J. Investig. Med. 2010. V. 58. № 7. P. 831.
76. *Tendulkar S., Mirmalek-Sani S.-H., Childers C., Saul J., Opara E., Ramasubramanian M.* // Biomed. Microdevices. 2012. V. 14. № 3. P. 461.
77. *Liu H.-T., Wang H., Wei W.-B., Liu H., Jiang L., Qin J.-H.* // Small. 2018. V. 14. P. 1801095.
78. *Chen W., Lisowski M., Khalil G., Sweet I.R., Shen A.Q.* // PLoS One. 2012. V. 7. № 3. P. e33070.
79. *Wiedemeier S., Ehrhart F., Mettler E., Gastrock G., Forst T., Weber M.M., Zimmermann H., Metze J.* // Eng. Life Sci. 2011. V. 11. № 2. P. 165.
80. *Yang J.-S., Xie Y.-J., He W.* // Carbohydr. Polym. 2011. V. 84. № 1. P. 33.
81. *Pawar S.N., Edgar K.J.* // Biomaterials. 2012. V. 33. № 11. P. 3279.
82. *Banks S.R., Enck K., Wright M., Opara E. C., Welker M.E.* // J. Agric. Food Chem. 2019. V. 67. № 37. P. 10481.
83. *Benettayeb A., Guibal E., Morsli A., Kessas R.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 316. P. 704.
84. *García-Astrain C., Avérous L.* // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 190. P. 271.
85. *Vegas A.J., Veiseh O., Doloff J.C., Ma M., Tam H.H., Bratlie K., Li J., Bader A.R., Langan E., Olejnik K., Fenton P., Kang J.W., Hollister-Locke J., Bochenek M.A., Chiu A., Siebert S., Tang K., Jhunjhunwala S., Aresta-Dasilva S., Dholakia N., Thakrar R., Vietti T., Chen M., Cohen J., Siniakowicz K., Qi M., McGarrigle J., Graham A.C., Lyle S., Harlan D.M., Greiner D.L., Oberholzer J., Weir G.C., Langer R., Anderson D.G.* // Nat. Biotechnol. 2016. V. 34. № 3. P. 345.
86. *Veiseh O., Doloff J.C., Ma M., Vegas A.J., Hei Tam H., Bader A.R., Li J., Langan E., Wyckoff J., Loo W.S., Jhunjhunwala S., Chiu A., Siebert S., Tang K., Hollister-Lock J., Aresta-Dasilva S., Bochenek M., Mendoza-Elias J., Wang Y., Qi M., Lavin D.M., Chen M., Dholakia N., Thakrar R., Lacík I., Weir G.C., Oberholzer J., Greiner D.L., Langer R., Anderson D.G.* // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 643.
87. *Vegas A.J., Veiseh O., Gürtler M., Millman J.R., Pagliuca F.W., Bader A.R., Doloff J.C., Li J., Chen M., Olejnik K., Hei Tam H., Jhunjhunwala S., Langan E., Aresta-Dasilva S., Gandham S., McGarrigle J.J., Bochenek M.A., Hollister-Lock J., Oberholzer J., Greiner D.L., Weir G.C., Melton D.A., Langer R., Anderson D.G.* // Nat. med. 2016. V. 22. № 3. P. 306.
88. *Bochenek M.A., Veiseh O., Vegas A.J., McGarrigle J.J., Qi M., Marchese E., Omami M., Doloff J.C., Mendoza-Elias J., Nourmohammadzadeh M., Khan A., Yeh C.-C., Xing Y., Isa D., Ghani S., Li J., Landry C., Bader A.R., Olejnik K., Chen M., Hollister-Lock J., Wang Y., Greiner D.L., Wei G.C., Løkensgard Strand B., Rokstad A.M.A., Lacik I., Langer R., Anderson D.G., Oberholzer J.* // Nat. Biomed. Eng. 2018. V. 2. P. 810.
89. *Jiang S., Cao Z.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 920.
90. *Ladd J., Zhang Z., Chen S., Hower J. C., Jiang S.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. P. 1357.
91. *Zhang L., Cao Z., Bai T., Carr L., Ella-Menye J.-R., Irvin C., Ratner B.D., Jiang S.* // Nat. Biotechnol. 2013. V. 31. P. 553.
92. *Liu Q., Chiu A., Wang L.-H., An D., Zhong M., Smink A.M., de Haan B.J., de Vos P., Keane K., Vegge A., Chen E.Y., Song W., Liu W.F., Flanders J., Rescan C., Groth Grunnet L., Wang X., Ma M.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5262.
93. *Ricci M., Blasi P., Giovagnoli S., Rossi C., Macchiarulo G., Luca G., Basta G., Calafiore R.* // J. Control. Release. 2005. V. 107. № 3. P. 395.
94. *Azadi S.A., Vasheghani-Farahani E., Hashemi-Najafbabadi S., Godini A.* // Prog. Biomater. 2016. V. 5. P. 101.
95. *Dang T., Thai A.V., Cohen J., Slosberg J.E., Siniakowicz K., Doloff J.C., Ma M., Hollister-Lock J., Tang K.M., Gu Z., Cheng H., Weir G.C., Langer R., Anderson D.G.* // Biomaterials. 2013. V. 34. № 23. P. 5792.
96. *Park H.-S., Kim J.-W., Lee S.-H., Yang H. K., Ham D.-S., Sun C.-L., Hong T.H., Khang G., Park C.-G., Yoon K.-H.* // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2017. V. 11. P. 1274.
97. *Noverraz F., Montanari E., Pimenta J., Szabo L., Ortiz D., Gonelle-Gispert C., Buhler L.H., Gerber-Lemaire S.* // Bioconjugate Chem. 2018. V. 29. № 6. P. 1932.
98. *Yin N., Han Y., Xu H., Gao Y., Yi T., Yao J., Dong L., Cheng D., Chen Z.* // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 59. P. 958.

99. *Townsend S.E., Gannon M.* // Endocrinology. 2019. V. 160. № 8. P. 1885.
100. *Daoud J., Petropavlovskaia M., Rosenberg L., Tabrizian M.* // Biomaterials. 2010. V. 31. № 7. P. 1676.
101. *Llacua A., de Haan B.J., Smink S.A., de Vos P.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2016. V. 104. № 7. P. 1788.
102. *Crisóstomo J., Pereira A.M., Bidarra S.J., Gonçalves A.C., Granja P.L., Coelho J.F.J., Barrias C.C., Seiça R.* // J. Appl. Biomater. Func. 2019. V. 17. № 4. P. 2280800019848923.
103. *Medina J.D., Alexander M., Hunckler M.D., Fernández-Yagüe M.A., Coronel M.M., Smink A.M., Lakey J.R., de Vos P., García A.J.* // Adv. Healthcare Mater. 2020. V. 9. № 9. P. 2000102.
104. *Sandvig I., Karstensen K., Rokstad A.M., Aachmann F.L., Formo K., Sandvig A., Skjåk-Bræk G., Løkensgard Strand B.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2015. V. 103. № 3. P. 896.
105. *Birnbaum S., Pendleton R., Larsson P.-O., Mosbach K.* // Biotechnol. Lett. 1981. V. 3. P. 393.
106. *Lee K.Y., Rowley J.A., Eiselt P., Moy E.M., Bouhadir K.H., Mooney D.J.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 11. P. 4291.
107. *Nataraj D., Reddy N.* // Int. J. Chem. Res. 2020. V. 4. № 1. P. 1.
108. *Kim E., Kim M.H., Song J.H., Kang C., Park W.H.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 154. P. 989.
109. *Sánchez-Morán H., Ahmadi A., Vogler B., Roh K.H.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. № 12. P. 4419.
110. *Moody C.T., Palvai S., Brudno Y.* // Acta Biomater. 2020. V. 112. P. 112.
111. *Coates E.E., Riggin C.N., Fisher J.P.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2013. V. 101. № 7. P. 1962.
112. *Mignon A., Devisscher D., Graulus G.J., Stubbe B., Martins J., Dubruel P., De Beliea N., Van Vlierberghe S.* // Carbohydr. Polymers. 2017. V. 155. P. 448.
113. *Zhou Q., Kang H., Bielec M., Wu X., Cheng Q., Wei W., Dai H.* // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 197. P. 292.
114. *Zhao D., Tie C., Cheng B., Yang S., Wang X., Sun Z., Yinc M., Zhud H., Yin M.* // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 179. P. 109297.
115. *Zhao J., Zhao X., Guo, Ma P.X.* // Biomacromolecules. 2014. V. 15. № 9. P. 3246.
116. *Gao Y., Jin X.* // Marine drugs. 2019. V. 17. № 10. P. 557.
117. *Araiza-Verduzco F., Rodríguez-Velázquez E., Cruz H., Rivero I.A., Acosta-Martínez D.R., Pina-Luis G., Alatorre-Meda M.* // Materials. 2020. V. 13. № 3. P. 534.
118. *Rouillard A.D., Berglund C.M., Lee J.Y., Polacheck W.J., Tsui Y., Bonassar L.J., Kirby B.J.* // Tissue Eng. C. 2011. V. 17. № 2. P. 173.
119. *Mu C., Sakai S., Ijima H., Kawakami K.* // J. Biosci. Bioeng. 2010. V. 109. № 6. P. 618.
120. *Somo S.I., Langert K., Yang C.-Y., Vaicik M.K., Ibarra V., Appel A.A., Akar B., Cheng M.-H., Brey E.M.* // Acta Biomater. 2018. V. 65. P. 53.
121. *Passemard S., Szabó L., Noverraz F., Montanari E., Gonelle-Gispert C., Bühler L., Wandrey C., Gerber-Lemaire S.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. № 9. P. 2747.
122. *Ayub A.D., Chiu H., Mat Yusuf S.N.A., Abd Kadir E., Ngalim S.H., Lim V.* // Artif. Cell. Nanomed. B. 2019. V. 47. № 1. P. 353.
123. Bioadhesives in Drug Delivery / Ed. by *K.L. Mittal, I.S. Bakshi, J.K. Narang*. Wiley-Scrivener, 2020.
124. *Lee C., Shin J., Lee J.S., Byun E., Ryu J.H., Um S.H., Kim D.-I., Lee H., Cho S.-W.* // Biomacromolecules. 2013. V. 14. № 6. P. 2004.
125. *Hong S.H., Shin M., Lee J., Ryu J.H., Lee S., Yang J.W., Kim W.D., Lee H.* // Adv. Healthc. Mater. 2016. V. 5. № 1. P. 75.
126. *Kim Y.-S., Cho S.-W., Ko B., Shin J., Ahn C.W.* // Diabetes Metab. J. 2018. V. 42. P. 164.
127. *Hou J., Li C., Guan Y., Zhang Y., Zhu X.X.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 2204.
128. *Gatta's-Asfura K.M., Stabler C.L.* // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 11. P. 3123.
129. *Hall K.K., Gattas-Asfura K.M., Stabler C.L.* // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 614.
130. *Gatta's-Asfura K.M., Fraker C.A., Stabler C.L.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2011. V. 99. № 1. P. 47.
131. *Gattas-Asfura K.M., Stabler C.L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 20. P. 9964.
132. *Gattás-Asfura K.M., Abuid N.J., Labrada I., Stabler C.L.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V. 6. № 5. P. 2641.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 383–418

ОБЗОРЫ

УДК 541(64+14)

РЕАКЦИЯ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. Н. А. Леньшина[a,*], М. П. Шурыгина[a], С. А. Чесноков[a]

[a] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Россия

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

Поступила в редакцию 23.08.2021 г.
После доработки 01.09.2021 г.
Принята к публикации 24.09.2021 г.

Фотополимеризация является одним из основных способов синтеза полимеров. Она применяется для получения различных полимерных изделий и покрытий методами стереолитографии и 3D-печати, а также широко используется в стоматологической практике и протезировании. В обзоре рассмотрены основные направления исследований в области применения реакций фотовосстановления карбонилсодержащих соединений для синтеза и функционализации полимеров, включая инициирование радикальной и катионной полимеризации, проведение прививочной полимеризации, получение привитых слоев и сшитых полимеров. Описаны механизмы этих процессов и основные используемые карбонилсодержащие соединения и соинициаторы.

DOI: 10.31857/S2308113921060139

ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические реакции широко используются в синтезе и модификации полимеров. Они, в частности, применяются для получения органических стекол, покрытий, изготовления печатных форм, микросхем, различных изделий и их прототипов методами 3D-печати, в стоматологической практике и протезировании. Широкое распространение данные реакции получили из-за простоты их контроля и легкости управления скоростью процесса с помощью источников освещения. Основной используемой в химии полимеров фотохимической реакцией является фотополимеризация (как правило, УФ-инициируемая). На данный момент разработано и исследовано большое число фотоинициаторов и фотоинициирующих систем [1–3]. В общем случае по характеру образующейся инициирующей частицы и инициируемого процесса выделяют две группы фотоинициаторов.

1. Радикальные фотоинициаторы, которые в свою очередь делятся на фотоинициаторы первого типа (генерируют инициирующие радикалы за счет гомолитического распада фотоинициатора) и фотоинициаторы второго типа (генерируют инициирующие радикалы за счет переноса водорода в паре с соинициатором.

2. Катионные фотоинициаторы, которые генерируют инициирующие катионные частицы по различным механизмам.

Большую группу фотоинициаторов радикальной полимеризации первого и второго типа представляют карбонилсодержащие соединения. Многие карбонилсодержащие фотоинициаторы второго типа инициируют радикальные процессы за счет фотовосстановления карбонильного фрагмента в присутствии соинициатора – донора водорода (рис. 1).

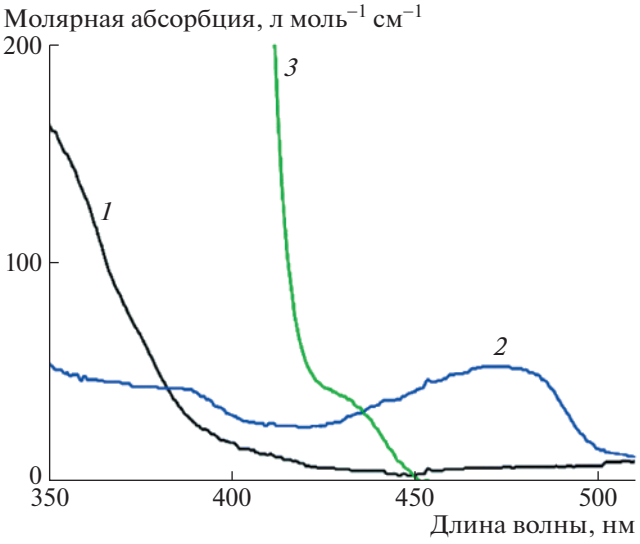
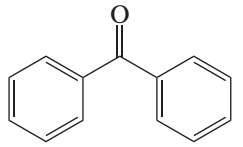


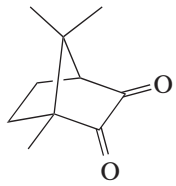
Рис. 1. Основные используемые карбонилсодержащие фотоинициаторы второго типа и их спектральные характеристики в ближнем УФ- и видимой части спектра [4]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

К таким инициаторам относятся бензофенон (**БФ**)

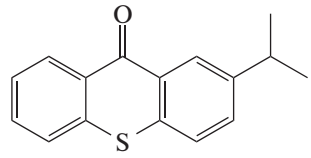


,

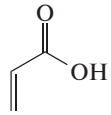
камфорохинон (**КХ**)



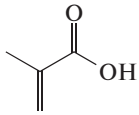
и производное тиоксантона (ТК) 2-изопропилтиоксантон (**ИТК**)



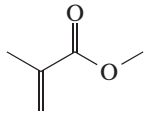
Двух- и поликомпонентные фотоинициирующие системы, включающие карбонилсодержащие соединения, как правило, используются для инициирования радикальной фотополимеризации. Но в зависимости от соинициатора (например, ониевые соли или некоторые фосфоросодержащие соединения) они могут инициировать также и катионную фотополимеризацию. Все это позволяет использовать фотоинициирующие системы на основе карбонилсодержащих фотоинициаторов второго типа для полимеризации широкого круга мономеров: (мет)акриловых, виниловых, эпоксидов:



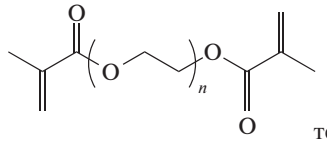
акриловая кислота



метакриловая кислота

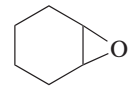


метилметакрилат

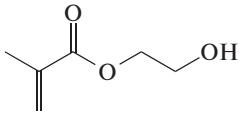


диметалкрилат полиэтиленгликоля

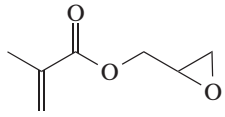
тетрагидрофуран



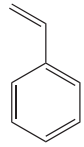
циклогексен оксид



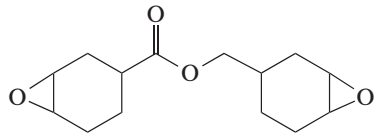
гидроксиэтилметакрилат



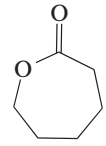
глицидилметакрилат



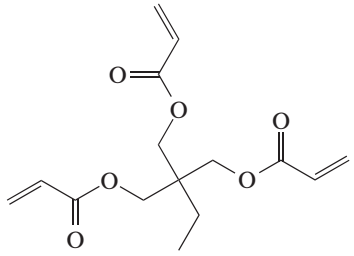
стирол



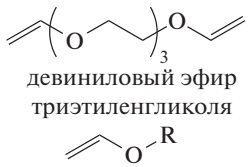
3.4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат



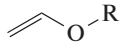
капролактон



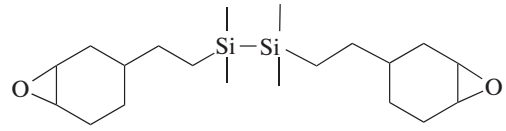
1,1,1-триметилолэтан триакрилат



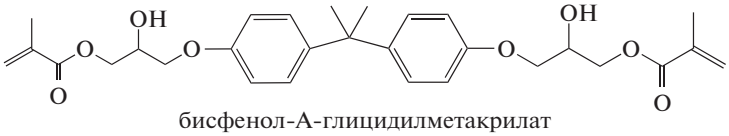
девиниловый эфир триэтиленгликоля



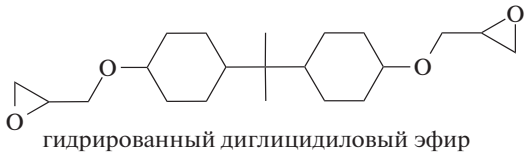
виниловый эфир



1,3-*бис*(3,4-эпоксициклогексил-2-этил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан



бисфенол-А-глицидилметакрилат



гидрированный диглицидиловый эфир бисфенола А

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений также используются для модификации полимеров за счет прививочной полимеризации и сшивания цепей. В обзоре рассмотрены основные направления применения реакций фотовосстановления карбонилсодержащих соединений для инициирования процессов синтеза и функционализации полимеров.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений привлекает к себе внимание исследователей на протяжении почти ста лет. Интерес к этой реакции определяется тем, что она

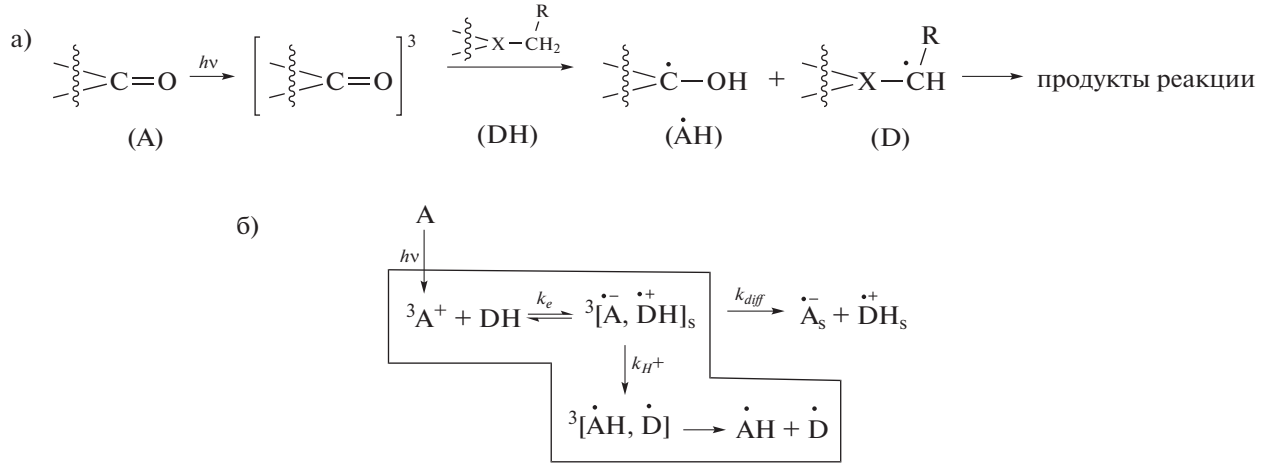


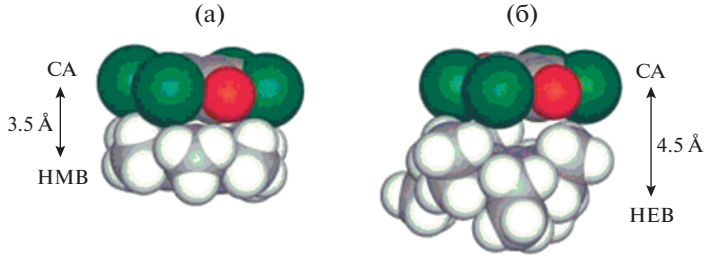
Схема 1.

лежит в основе процессов фотоинициирования радикальной полимеризации, выцветания красителей, фотобиохимических процессах, в том числе фотосинтеза. На примере реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений изучают механизм и кинетические закономерности процессов фотопереноса как атома водорода, так и электрона и протона по отдельности.

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой акцептора **A*** атома водорода от молекулы Н-донора (**DH**) и присоединении его к атому кислорода карбонильной группы [5, 6] (схема 1а). Показано [7–15], что перенос атома водорода проходит через последовательные стадии переноса электрона и переноса протона (схема 1б). Сначала происходит поглощение кванта света молекулой А; она переходит в низшее возбужденное триплетное состояние А* и затем отрывает атом водорода от молекулы Н-донора. Этот процесс осуществляется в несколько этапов: перенос электрона от молекулы донора водорода на фотовозбужденную молекулу А* с образованием триплетной ион-радикальной пары $^3[\mathbf{AH}^{\bullet -} + \mathbf{D}^{\bullet +}]$; перенос протона с образованием триплетной радикальной пары $^3[\mathbf{AH}^{\bullet}, \mathbf{D}^{\bullet}]$; выход радикалов $\mathbf{AH}^{\bullet}$ и $\mathbf{D}^{\bullet}$ из клетки, образованной молекулами растворителя. Наиболее эффективно протекает отрыв атома водорода от атома углерода, находящегося в α-положении по отношению к гетероатому [16].

Перенос электрона и протона происходит в столкновительном комплексе, для обозначения которого в фотохимических исследованиях применяют термин “эксиплекс”. Эксиплекс образуется между фотовозбужденной молекулой карбонилсодержащего соединения и молекулой донора водорода, находящейся в основном состоянии [12, 17, 18]. Константа скорости фотовосстановления k_H является комбинацией констант скорости стадий переноса электрона k_e и переноса протона k_{H+}.

Скорость реакции фотовосстановления зависит от пространственных характеристик реагентов, влияющих на строение эксиплекса, в том числе на расстояние между реакционными центрами молекул реагентов в нем [19–21]. Влияние стерических факторов на скорость реакции было изучено на примере фотовосстановления *n*-хинонов в присутствии различных алкилзамещенных аренов в качестве доноров водорода [20]. Ниже приведены примеры моделей столкновительных комплексов *n*-хлоранила с гексаметилбензолом (а) и гексаэтилбензолом (б).



Замена в алкиларене метильных групп на этильные приводит к увеличению минимального расстояния между плоскостями колец хинона и DH с 3.5 до 4.5 Å. Как следствие, константа скорости переноса электрона уменьшается в 30 раз. При переходе от стерически не затрудненных стирола, мезитилена и т.д. к стерически затрудненным аренам с *трет*-бутильными заместителями наблюдалось уменьшение константы скорости переноса электрона более чем в 100 раз [20].

На скорость реакции фотовосстановления также оказывает влияние природа растворителя. Это проявляется в зависимости направления трансформации контактной ион-радикальной пары $^3[\mathbf{A}^{\bullet-}, \mathbf{DH}^{\bullet+}]_s$ (схема 1б) от полярности растворителя. А именно, ион-радикальная пара $^3[\mathbf{A}^{\bullet-}, \mathbf{DH}^{\bullet+}]_s$ может переходить в сольватно-разделенную ион-радикальную пару $\mathbf{A}^{\bullet-}$ и $\mathbf{DH}^{\bullet+}$, в которой перенос протона уже невозможен из-за увеличения расстояния между частицами [8, 11, 22–24]. С ростом полярности растворителя увеличивается и вероятность выхода ион-радикалов из клетки и образования ион-радикальных продуктов $\mathbf{A}^{\bullet-}$ и $\mathbf{DH}^{\bullet+}$. При этом скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений также снижается [25, 26].

Интересным направлением исследований кинетики реакции фотовосстановления является разработка теорий, предсказывающих зависимость скорости реакции от спектральных и электрохимических характеристик реагентов. Предложена модель, в рамках которой k_H представлена как функция свободной энергии переноса электрона ΔG_e, рассчитывающейся по уравнению Рэма–Веллера [27–30].

$$\Delta G_e = -\Delta E_{00} - E_{(A^{\bullet-}/A)} + E_{(AmH/AmH^{\bullet+})} + C, \qquad (1)$$

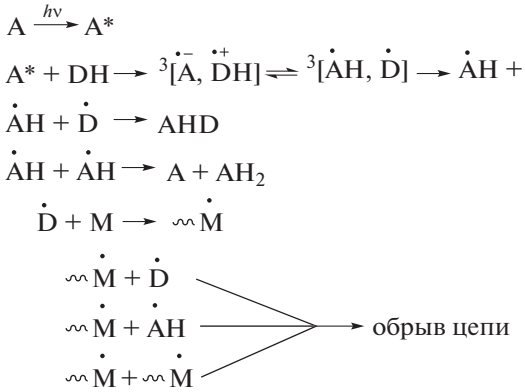
где ΔE_{00} – энергия триплетного 0→0 перехода низшего возбужденного состояния карбонилсодержащего соединения; $E_{(A^{\bullet-}/A)}$ и $E_{(AmH/AmH^{\bullet+})}$ – энергии восстановления акцептора (карбонильного соединения) и окисления донора, за которые принимаются значения электрохимических потенциалов соответственно акцептора и донора; C – константа, зависящая от структуры комплекса с переносом заряда. Авторами [31] показано, что при тушении возбужденных состояний хинонов, ароматических кетонов, нитронафталинов и других соединений в присутствии в качестве доноров водорода углеводородов и ароматических аминов численное значение константы C составляет в среднем 0.35 эВ. Следствием модели является пикообразная зависимость k_H от ΔG_e с максимумом в области значений $\Delta G_e \sim 0$. Такой подход позволил описать экспериментальные зависимости k_H и/или квантового выхода фотовосстановления от ΔG_e для флуоренона [32], бензохинонов [26, 33–35], 9,10-фенантренхинона [34, 36].

Такие исследования важны для предсказания эффективности использования тех или иных комбинаций фотоинициаторов и соинициаторов в фотоинициирующих системах. В основе работы фотоинициирующих систем лежит реакция их фотовосстановления в присутствии доноров водорода. Соответственно кинетика фотоинициирования полимеризации в значительной степени определяется кинетикой фотовосстановления фотоинициаторов.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Радикальная полимеризация

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в полимерной химии в основном применяется для инициирования свободнорадикальной полимеризации под воздействием УФ- и видимого излучения. Механизм инициирования фотополимеризации системой карбонилсодержащее соединение–донор водорода представлен на схеме [37, 38]



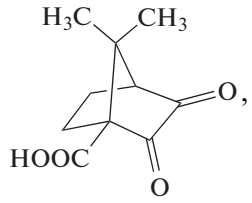
Инициирование полимеризации происходит за счет образующегося в процессе фотовосстановления радикала $\mathbf{D}^{\bullet}$. Из схемы видно, что на эффективность фотоинициирующих систем влияет скорость генерации радикалов при прохождении реакции фотовосстановления. Кроме того, эффективность фотоинициирующих систем определяется инициирующей способностью образующегося радикала $\mathbf{D}^{\bullet}$ и побочными реакциями радикалов $\mathbf{AH}^{\bullet}$ и $\mathbf{D}^{\bullet}$. Радикалы $\mathbf{D}^{\bullet}$ инициируют полимеризацию мономера M, но могут также вступать в реакцию рекомбинации с образованием различных продуктов, способных, ингибировать полимеризацию, обрывая цепи за счет присоединения к макрорадикалам [25]. Ингибирующей способностью обладают кетильные радикалы $\mathbf{AH}^{\bullet}$ бензофенона [39], ТК [40, 41] и бен-

зохинонов [42, 43]. Скорость полимеризации также зависит от природы мономера (констант скорости реакций роста, обрыва и передачи цепи) [44–47], от экспериментальных условий (концентраций фотоинициатора и соинициатора, источника освещения, температуры) [48–57], а также от присутствия или отсутствия в системе кислорода [58–61].

К настоящему времени многие карбонилсодержащие соединения изучены на предмет наличия инициирующей способности под действием ближнего УФ- и видимого излучения. Постоянно появляются работы, посвященные синтезу новых фотоинициаторов и разработке фотоинициирующих систем, подходящих для разных типов мономеров. Адекватная систематизация и сравнение результатов по реакционной способности фотоинициаторов и фотоинициирующих систем, полученных разными научными группами, существенно осложняется не только большим количеством информации по данной теме, но и различными условиями проведения фотохимических исследований и полимеризации, применения разного оборудования, источников излучения и самодельных установок. Во многих статьях новые фотоинициаторы сравнивают с аналогичными незамещенными соединениями и с КХ или БФ как с эталонными фотоинициаторами.

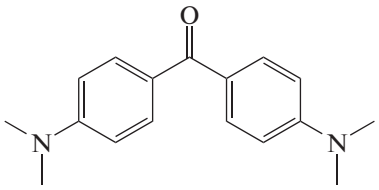
Как отмечалось выше, наиболее изученными и часто применяемыми являются фотоинициирующие системы на основе БФ, КХ и их производных, а также производных ТК. При этом исследования по фотоинициирующим системам на основе КХ в основном сконцентрированы на поиске новых эффективных соинициаторов, а не синтезе замещенных производных КХ, в то время как работы по БФ и ТК тяготеют к получению новых фотоинициаторов на их основе.

Фотоинициирующие системы на основе КХ инициируют фотополимеризацию под действием видимого излучения. В спектре КХ присутствуют две полосы поглощения: в диапазоне 200–300 нм и в видимой области спектра 400–500 нм с максимумом при ~469 нм [62] (по указанной полосе проводят процесс фотоотверждения материалов). “Рабочая” полоса КХ находится в синей области спектра, поэтому в качестве источников излучения для инициирования часто используют синие LED. Фотоинициирующие системы на основе КХ содержат в качестве соинициаторов третичные амины, особенно этил-4-диметиламинобензоат, диметилбензоат, N,N-диметил-*p*-толуидин, и аминосодержащий мономер 2-(диметиламино)этил метакрилат [37, 63–65]. Такие фотоинициирующие системы достаточно эффективно полимеризуют композиции на основе ди- и поли(мет)акриловых мономеров [37, 64] и широко применяются для отверждения стоматологических композитов [63, 66–68]. Усовершенствование фотоинициирующих систем на основе КХ – одно из важных направлений в разработке фотоинициирующих систем, чувствительных к видимому излучению. На данный момент такие исследования связаны с изучением влияния добавок солей йодония [69–71] и обладающих антибактериальными и противовоспалительными свойствами природных соединений. Предполагается, что использование последних будет способствовать улучшению биосовместимости получаемых имплантов [72, 73]. К недостаткам фотоинициирующих систем на основе КХ можно отнести небольшую величину коэффициента экстинкции КХ в диапазоне 400–500 нм (40 дм^3/моль см) [74], что приводит к потере большой части энергии, излучаемой источниками света. Одним из немногих соединений, полученных модификацией КХ, является водорастворимая камфорохинонкарбоксильная кислота [75, 76]

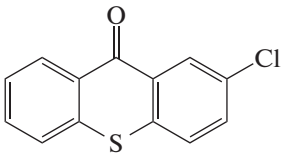


используемая как фотоинициатор в биомедицинских приложениях [77].

Бензофенон поглощает УФ-излучения с максимумами при ~205, ~250 и ~350 нм [78]. В литературе описано большое количество фотоинициаторов, содержащих БФ, полученных путем введения фрагментов амина [79, 80], в том числе один из часто применяемых аминсодержащих бензофенонов – кетон Михлера

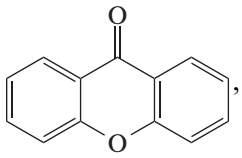


и его производные [81–83]. Структуру БФ модифицировали различными эфирными, гетероциклическими, акрилатными и другими фрагментами. Тиоксантон, фотохимические превращения которого также подробно исследованы [84–86], поглощает электромагнитное излучение с длиной волны до 430 нм с максимумом при ~377 нм. Тиоксантон сам по себе используется реже, чем КХ и БФ. Обычно применяются производные ТК с заместителями в положении 2, такие как ИТК и 2-хлоротиоксантон

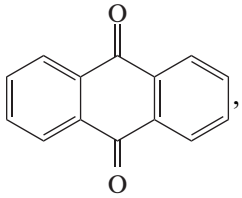


Включение в молекулу ТК ароматических и гетероциклических фрагментов, таких как антрацен [87], карбазол [88] и флуоренон [89], позволяет сместить область поглощения в сторону более длинных волн.

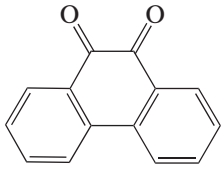
Структура некоторых карбонилсодержащих соединений, которые реже используют для фотоинициирования полимеризации и получения новых фотоинициаторов химической модификацией молекулы приведена ниже. Это ксантон



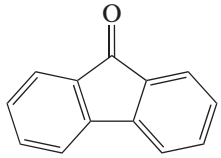
антрахинон



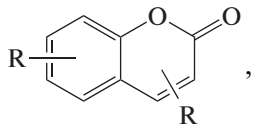
9,10-фенантрахинон [90, 91]



и флуоренон [92–94].

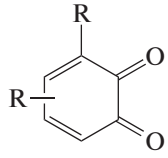


Новые фотоинициаторы получают химической модификацией молекулы кумарина



который сам по себе не применяют в качестве фотоинициатора полимеризации. Многие производные кумарина характеризуются высокими коэффициентами экстинкции в видимом диапазоне и исследуются как фотоинициаторы свободнорадикальной и катионной фотополимеризации для использования в 3D-печати [95–97].

Для фотоинициирования полимеризации ди- и поли(мет)акриловых мономеров под действием видимого света используют производные *о*-бензохинона [42, 98–100].



Замещенные *о*-бензохиноны поглощают УФ- и видимое излучение от 350 до 650 нм, и имеют две полосы поглощения в диапазонах 400–450 нм и 550–650 нм. В качестве соинициаторов для замещенных *о*-бензохинонов используются третичные амины, из которых наиболее эффективен диметилэтаноламин. Существенным недостатком их использования является трудоемкий синтез пространственно-затрудненных *о*-бензохинонов.

Некоторые примеры карбонилсодержащих фотоинициаторов на основе описанных структур приведены в табл. 1.

В качестве доноров водорода могут выступать различные соединения, но чаще всего используют амины:

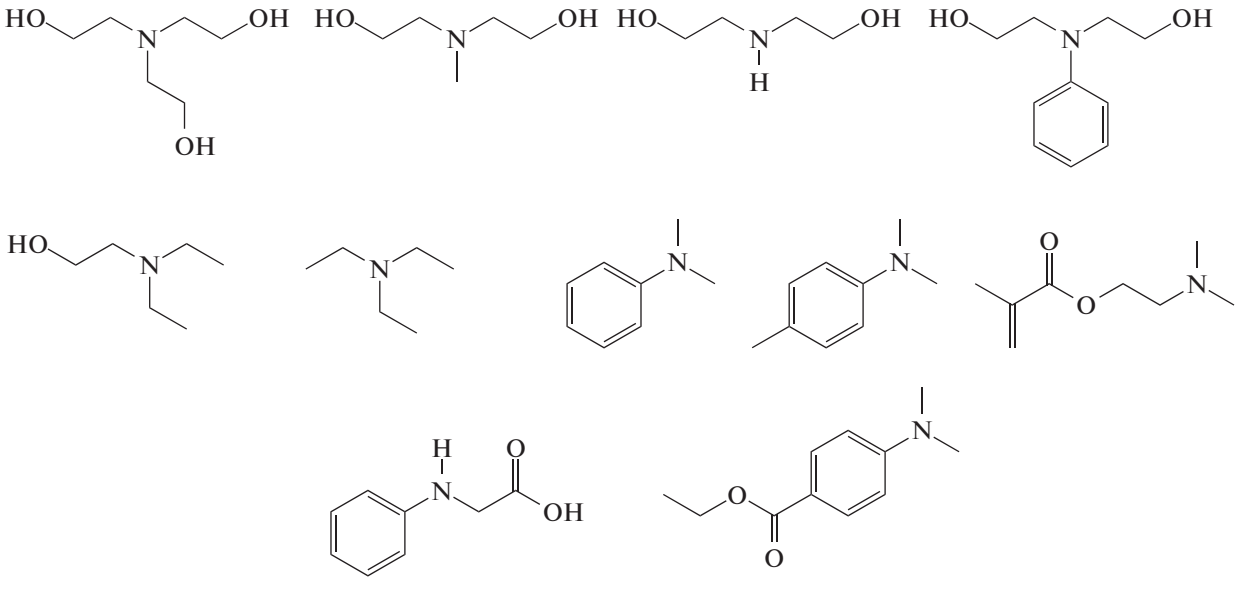


Таблица 1. Некоторые карбонилсодержащие соединения, используемые в фотоинициирующих системах

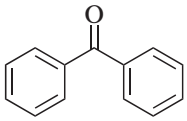
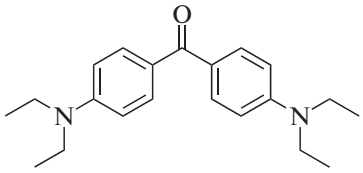
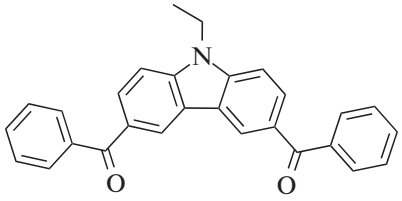
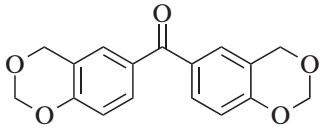
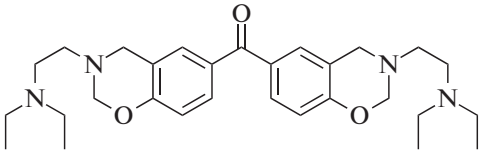
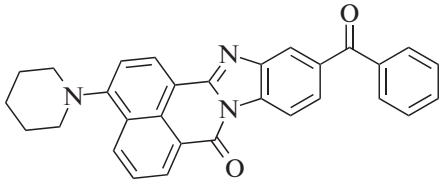
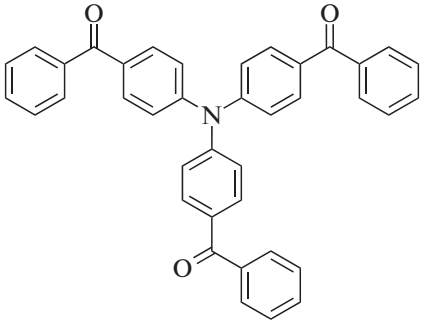
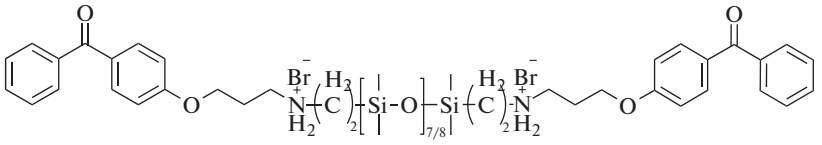
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~250 ~350	Радикальная, катионная, прививочная	[39, 101, 102]
	~365	Радикальная	[103]
	~335	Радикальная, катионная	[104]
	~230 ~298	Радикальная	[105]
	~302	Радикальная	[106]
	~382 ~418	Радикальная, катионная	[107]
	~380	Радикальная, катионная	[80]
	~286	Радикальная	[108]

Таблица 1. Продолжение

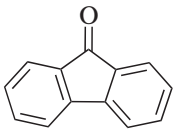
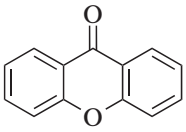
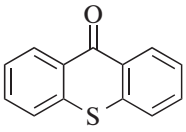
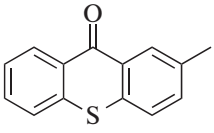
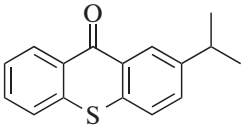
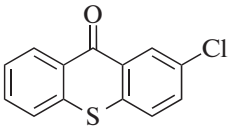
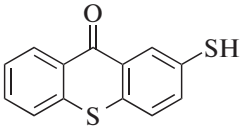
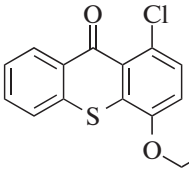
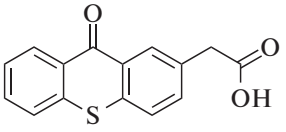
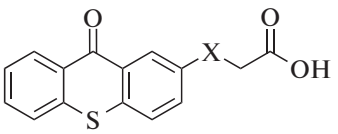
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~430	Радикальная	[92]
	~280 ~330	Прививочная	[109, 110]
	~378	Радикальная, катионная, прививочная	[40, 109, 111]
	~384	Радикальная	[112]
	~386	Радикальная, катионная, прививочная	[113, 114]
	~385	Радикальная, катионная, прививочная	[115–117]
	~383	Радикальная	[118]
	~386	Радикальная	[119]
	~379 ~574	Радикальная	[120]
 X: O, S	~385 ~397	Радикальная	[121]

Таблица 1. Продолжение

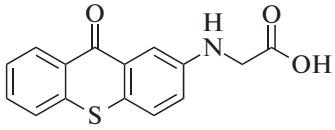
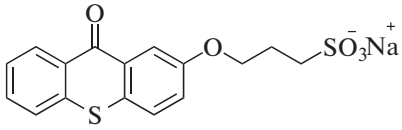
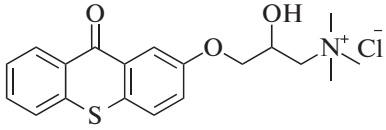
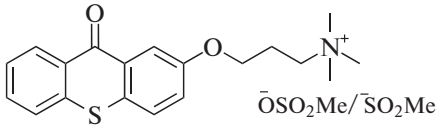
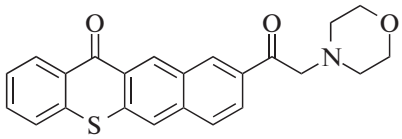
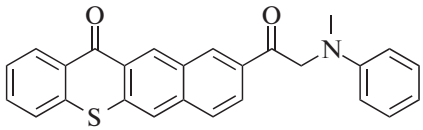
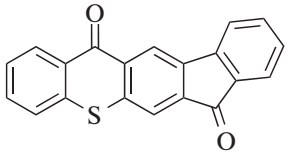
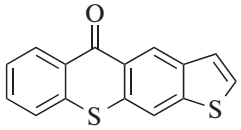
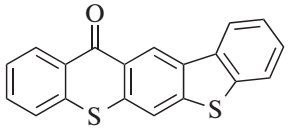
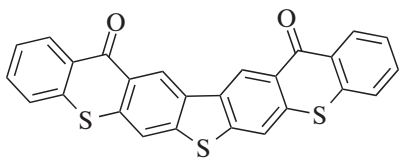
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~392 ~583	Радикальная (одно-компонентный)	[122]
	~407	Радикальная	[123]
	~408	Радикальная	[123]
	~406	Радикальная	[123]
	~410	Радикальная	[124]
	~407	Радикальная (одно-компонентный)	[125]
	~350 ~450	Радикальная	[89]
	**~380**	Радикальная	[126]
	**~403** **~456**		
	~425		

Таблица 1. Продолжение

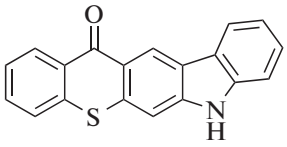
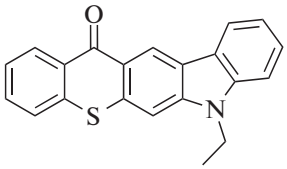
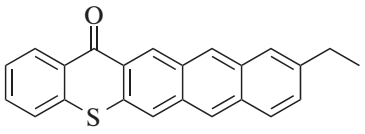
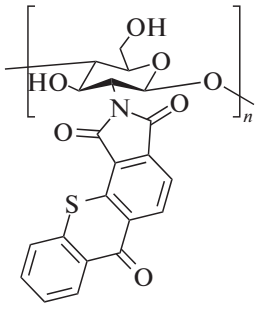
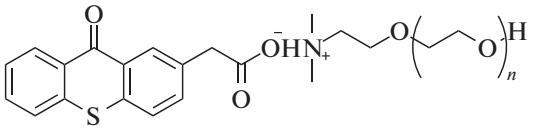
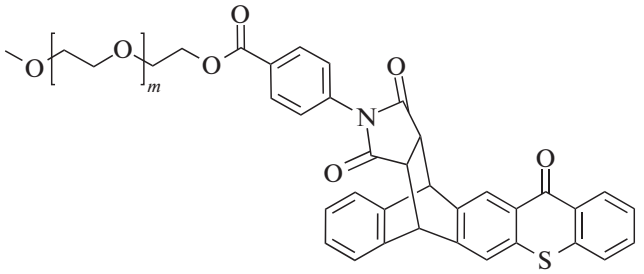
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~324 ~414 ~434	Радикальная, катионная	[127]
	450	Радикальная, катионная	[88]
	~330 ~409 ~431	Радикальная	[87]
 Хитозан	~530 ~640	Радикальная	[128]
	400	Радикальная	[129]
	~380	Радикальная (однокомпонентный, водорастворимый)	[130]

Таблица 1. Продолжение

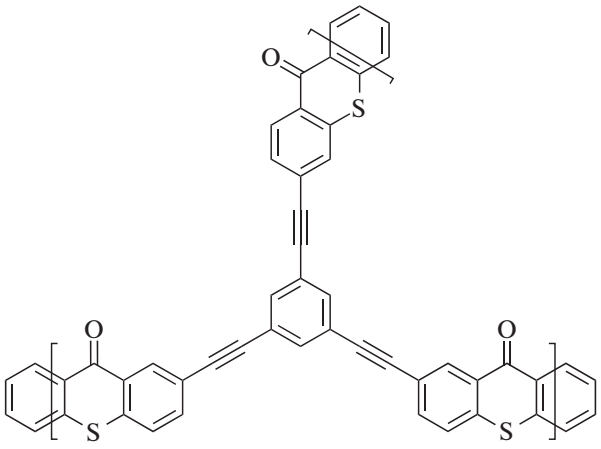
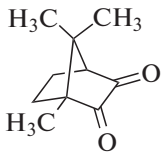
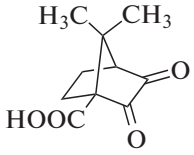
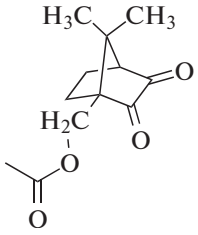
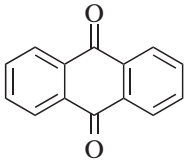
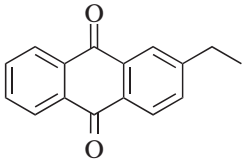
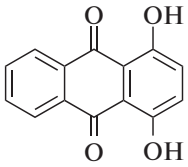
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~390	Радикальная и катионная	[131]
	~468	Радикальная, катионная, прививочная	[118, 132]
	~225 ~460	Радикальная и катионная (водорастворимый)	[75]
	~468	Радикальная	[133]
	~345	Радикальная	[134]
	~256 ~325	Радикальная, катионная, прививочная	[135, 136]
	~477	Радикальная и катионная	[137]

Таблица 1. Продолжение

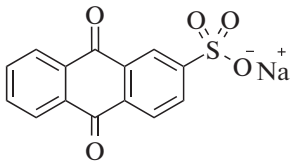
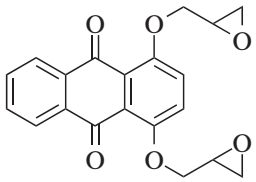
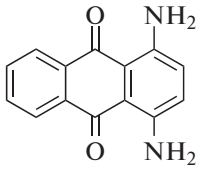
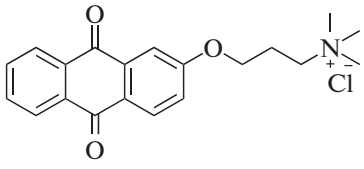
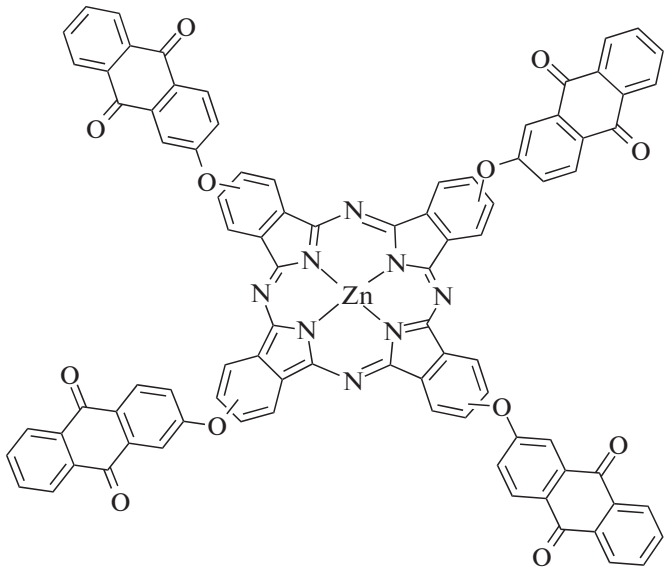
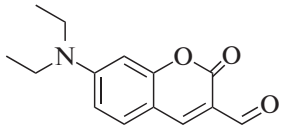
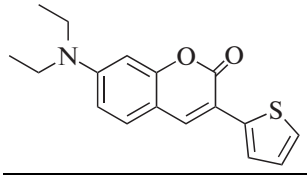
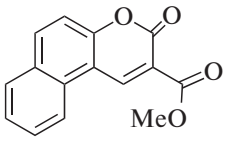
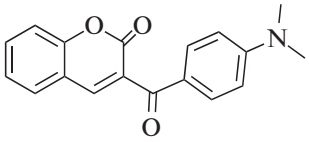
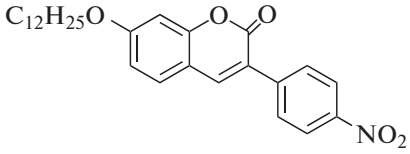
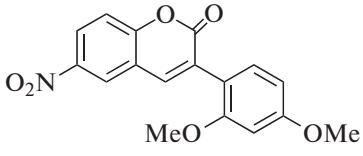
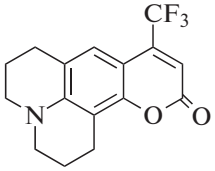
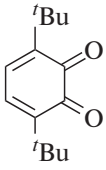
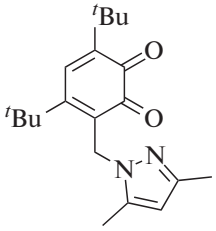
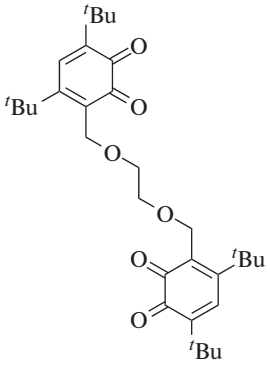
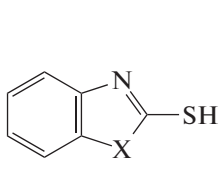
Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~325	Радикальная и прививочная	[138, 139]
	~407	Радикальная и катионная	[140]
	~522	Радикальная и катионная	[141]
	~337	Радикальная	[142]
	~342 ~650	Радикальная и катионная	[143]
	~442	Радикальная и катионная	[144]
	~421	Радикальная и катионная	[145]

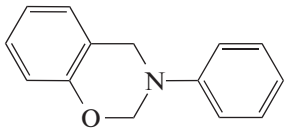
Таблица 1. Окончание

Формула	λ_{max}, нм	Тип инициируемой полимеризации	Литература
	~372	Радикальная и катионная	[97]
	~349	Радикальная и катионная	[95]
	~361	Радикальная и катионная	[146]
	~330	Радикальная и катионная	[147]
	~415	Радикальная и катионная	[148, 149]
	~410 ~ 598	Радикальная	[42, 98]
	~408 ~586	Радикальная	[100]
	~403 ~585	Радикальная	[99]

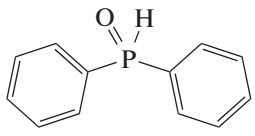
В последние годы выбор соинициаторов существенно расширился за счет тиолов, силанов, германов и станнанов, фосфор- и борорганических соединений



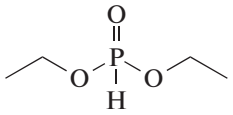
X = O, N, S
1



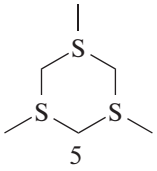
2



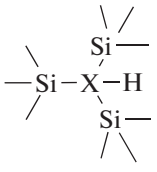
3



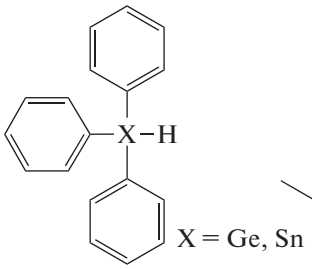
4



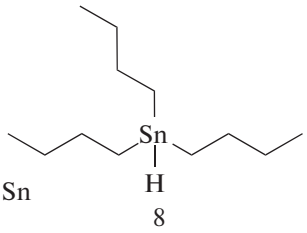
5



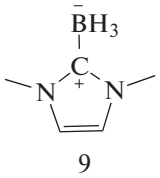
X = Si, Ge
6



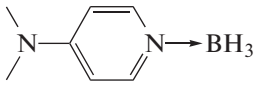
X = Ge, Sn
7



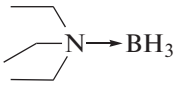
8



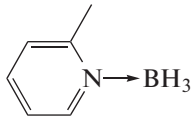
9



10



11



12

Несмотря на то, что фотоинициирующие системы второго типа подразумевают наличие двух соединений для прохождения инициирования, существуют однокомпонентные системы, не требующие специального добавления соинициатора. Это возможно в двух случаях: 1) карбонилсодержащий фотоинициатор может вступать в реакцию фотовосстановления и отрывать атом водорода от мономера или другого компонента системы, например, растворителя; 2) карбонилсодержащий фотоинициатор может сам служить донором водорода за счет протекания межмолекулярной или внутримолекулярной реакции.

Было получено и протестировано большое количество однокомпонентных фотоинициаторов второго типа, содержащих в одной молекуле карбонильный фрагмент и фрагмент, выступающий донором атома водорода. Также существует направление исследований по получению высокомолекулярных фотоинициаторов для снижения их токсичности, уменьшения миграционной способности для увеличения точности воспроизведения при 3D-печати. Некоторые из них являются однокомпонентными за счет полимерной цепи, содержащей лабильные атомы водорода. Кроме того, существуют трехкомпонентные фотоинициирующие системы второго типа. В качестве третьего компонента часто используются ониевые соли. Трехкомпонентные фотоинициирующие системы с добавками ониевых солей применяются для инициирования как радикальной, так и катионной фотополимеризации.

Катионная полимеризация

Фотоинициируемая катионная полимеризация лактонов, виниловых мономеров, эпоксидов и других циклических простых эфиров широко используется в различных областях УФ-отверждения [150]. В отличие от свободнорадикальной полимеризации катионная полимеризация не чувствительна к ингибированию процесса кислородом и может проводиться на воздухе, но более чувствительна к влаге. Чаще всего для катионной фотополимеризации используют различные ониевые соли [151–153]. Эти фоточувствительные соединения при облучении подвергаются прямому фотолизу через гетеролитический или гомолитический разрыв связи, что приводит к образованию катионов или катион-радикалов соответственно. Ниже приведен общий механизм фотолиза ониевых солей с образованием инициирующей катионную полимеризацию частицы в присутствии доноров водорода на примере соли дифенилйодония [153].

$$Ar_2I^+MtX_n^- \xrightarrow{h\nu} [Ar_2I^+MtX_n^-]^* \longrightarrow \begin{bmatrix} Ar^\bullet + ArI^{+\bullet}MtX_n^- \\ Ar^+MtX_n^- + ArI \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} Ar^\bullet + ArI^{+\bullet}MtX_n^- \\ Ar^+MtX_n^- + ArI \end{bmatrix} + R{-}H \longrightarrow H^+MtX_n^-$$

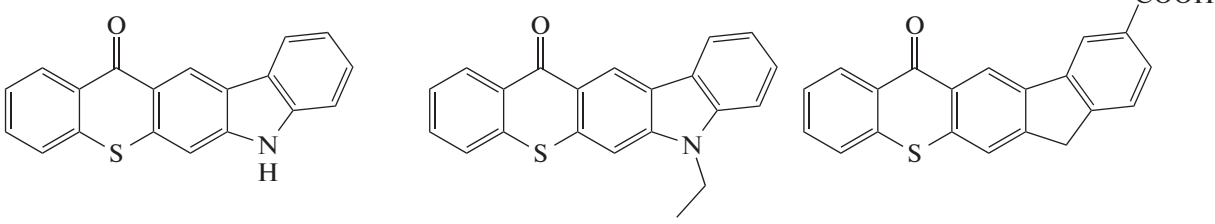
$$H^+MtX_n^- + M \longrightarrow M^+MtX_n^- \xrightarrow{M} \text{полимер}$$

R–H: донор водорода

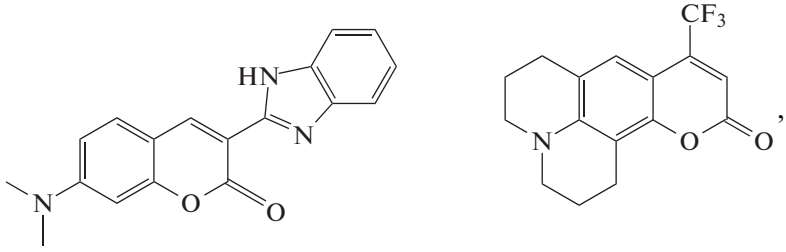
MtX_n^-: PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, и т.д.

Эффективность фотоинициирования катионной полимеризации значительно увеличивается при использовании ониевых солей совместно с донорами водорода за счет образования инициирующих катионную полимеризацию кислот Бренстеда. Главным недостатком использования ониевых солей является то, что основная полоса поглощения этих соединений находится в среднем УФ-диапазоне, что не позволяет проводить инициирование катионной полимеризации видимым светом. Чтобы сдвинуть поглощение в более длинноволновую область спектра, ониевые соли иногда объединяют со свободнорадикальными фотоинициаторами (рис. 2, путь а) [154]. Карбонилсодержащие фотоинициаторы второго типа [154–156] могут участвовать в инициировании катионной полимеризации совместно с ониевыми солями. При этом инициирующая катионную полимеризацию частица образуется за счет взаимодействия сгенерированного радикала с ониевой солью (рис. 2, путь б). Фотосенсибилизированный таким образом фотолиз ониевых солей широко применяется для инициирования катионной фотополимеризации в более длинноволновом диапазоне и считается эффективной стратегией для разработки фотоинициирующих систем, инициирующих катионную полимеризацию в видимом диапазоне. Использование свободнорадикальных фотоинициирующих систем – одно из направлений катионной полимеризации, стимулируемой свободными радикалами. Обычно для увеличения эффективности образования радикалов в систему также добавляют соинициаторы для карбонилсодержащего фотоинициатора, формируя трехкомпонентную фотоинициирующую систему карбонилсодержащее соединение– донор водорода–ониевая соль.

Сообщается, что БФ [102, 159], КХ [156, 160], ТК [111] и его производные [88, 155, 161]



производные кумарина [148, 162, 163]



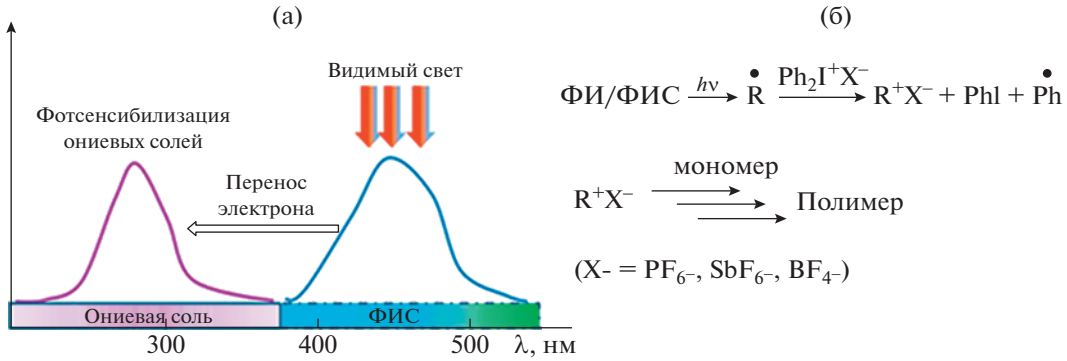
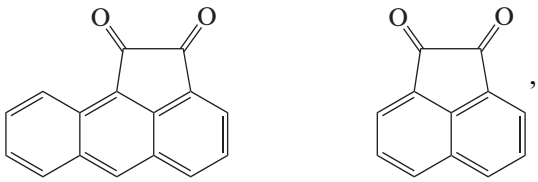


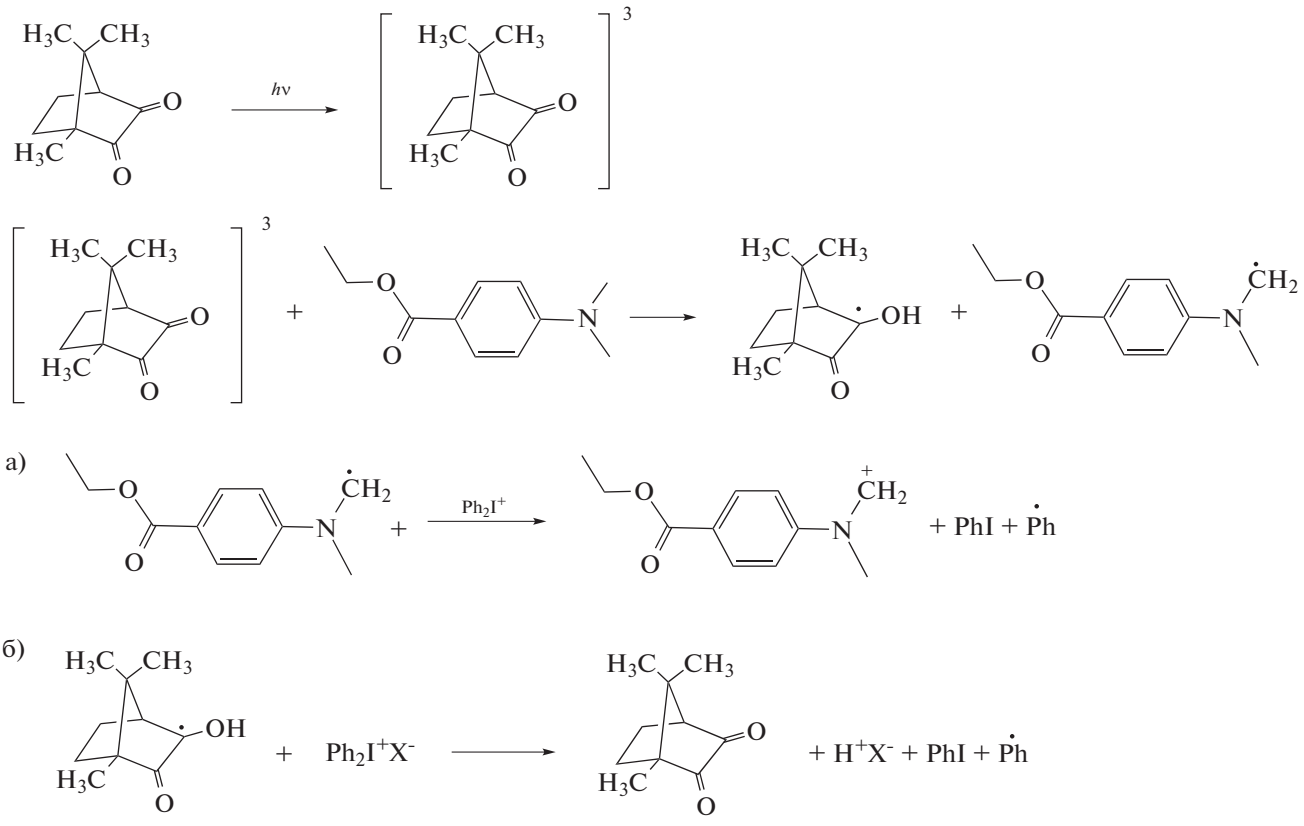
Рис. 2. Фотосенсибилизация ониевых солей в присутствии радикальной фотоинициирующей системы (ФИС) [157] (а) и общая схема инициирования катионной фотополимеризации с использованием радикального фотоинициатора (ФИ) или фотоинициирующей системы [158] (б).

9,10-фенантенхинон и некоторые другие *о*-хиноны [164]

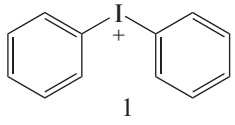


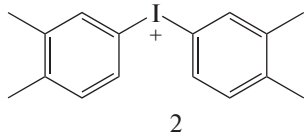
способны инициировать катионную полимеризацию при облучении в присутствии солей дифенилйодония в комбинации с донорами водорода.

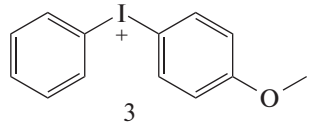
Ниже представлен механизм инициирования катионной полимеризации фотоинициирующей системы КХ–соль йодония–этилдиметиламинобензоат. Предлагаемый механизм включает процесс отрыва атома водорода кетоном, после чего инициирующие катионную полимеризацию частицы могут возникать как за счет окисления образовавшегося кетильного радикала солью йодония, так и по реакции аминильного радикала с солью йодония. При этом также образуется радикал, способный инициировать радикальную полимеризацию. Показано, что катионные частицы в основном образуются за счет реакции аминильного радикала [156].

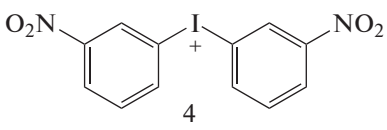


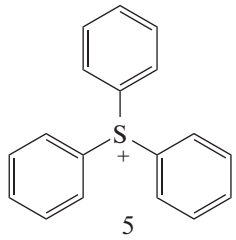
Ониевые соли, чаще всего используемые в инициирующих катионную полимеризацию фотоинициирующих системах совместно с карбонилсодержащими фотоинициаторами второго типа, приведены ниже.

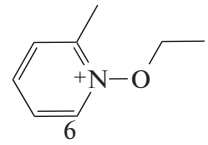

1


2


3


4

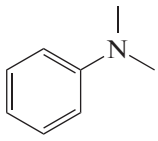

5

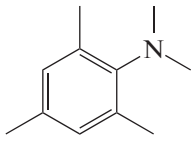

6

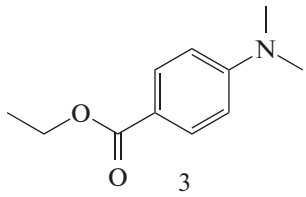
противоанионы: PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-

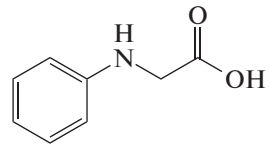
К ним относятся соли диарилйодония (структуры 1–4), трифенилсульфония (структура 5) и N-этокси-2-метилпиридиния (структура 6). Однако в большинстве случаев используются соли дифенилйодония (структура 1).

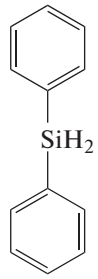
Ниже представлены эффективные доноры водорода, наиболее часто участвующие в фотоиндуцированной катионной полимеризации, стимулируемой свободными радикалами.

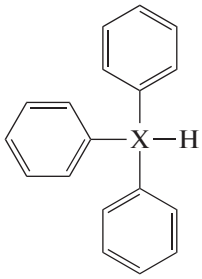

1

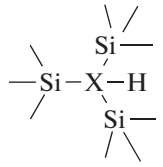

2

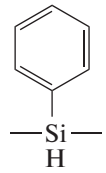

3

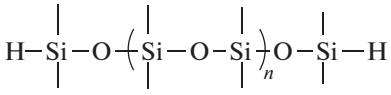

4


5

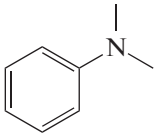

6

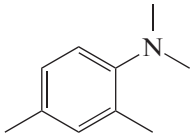

X = Si, Ge
7

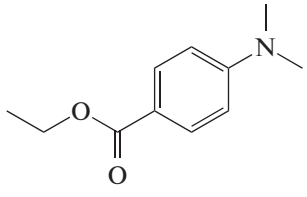

8

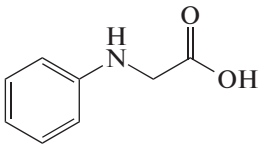

9

В качестве доноров водорода обычно используют ароматические амины

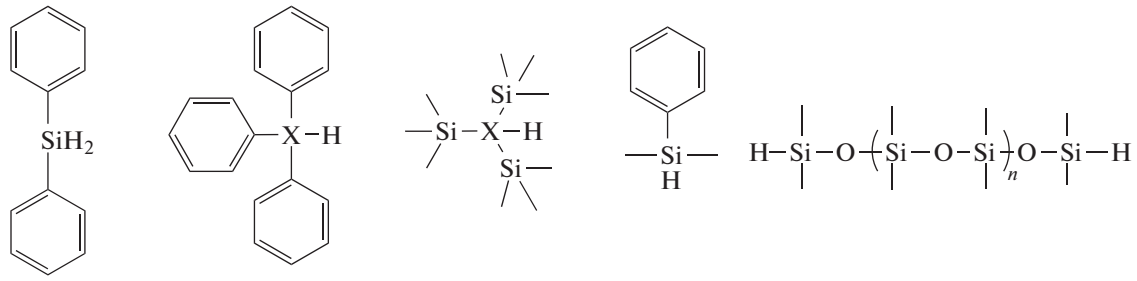








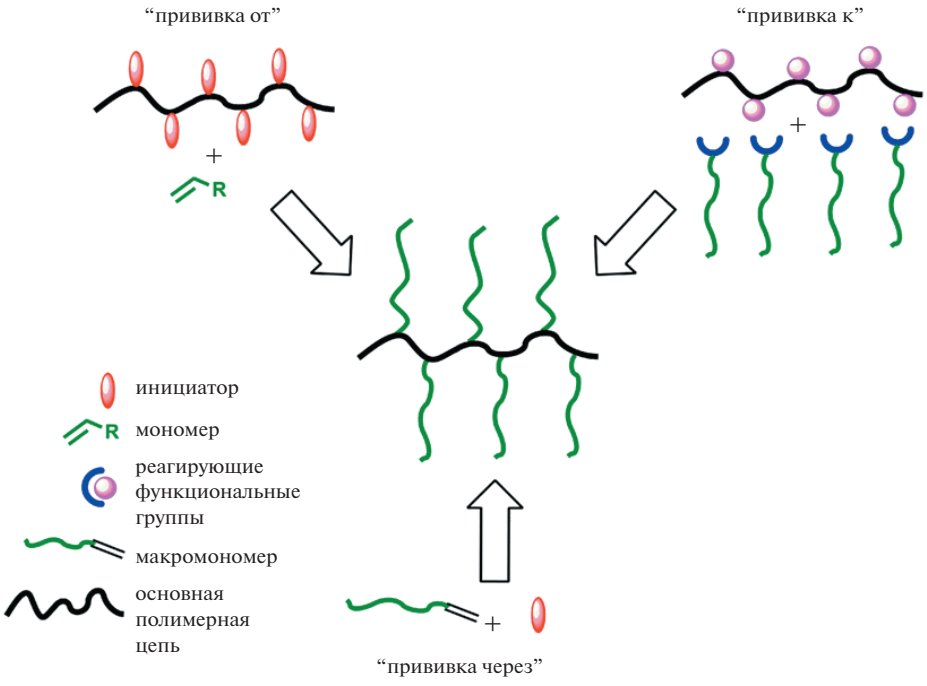
Несмотря на более низкую чувствительность катионной полимеризации к присутствию кислорода, возбужденное состояние фотосенсибилизатора может быть дезактивировано кислородом. Использование в качестве соинициаторов силанов, станнанов и германов



делает процедуру устойчивее к присутствию кислорода [165–167]. В последнее время фотоинициирующие системы состава производное кумарина–донор водорода–ониевая соль широко исследуются для применения в 3D-печати [95, 144, 145, 168].

Поверхностно-инициируемая прививочная полимеризация

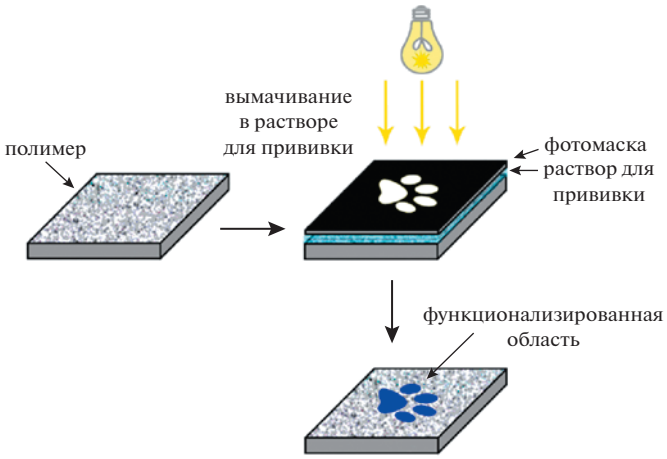
Модификация уже “готовых” полимеров с целью придания им необходимых свойств, представляет собой привлекательный способ получения полимерных материалов для широкого применения [169–175]. Одним из простых вариантов осуществления такой модификации является прививка. Полимеры, состоящие из линейных основных цепей с привитыми боковыми цепочками, могут иметь свои физические свойства, значительно отличающиеся от свойств исходного полимера, улучшенные путем изменения плотности прививки или видов прививки. В литературе выделяют три основных варианта получения привитых полимеров: “прививка от”, “прививка к”/“прививка на” и “прививка через” [176–179]:



“Прививка от” представляет собой прививочную полимеризацию мономера к молекуле полимера, содержащей фрагменты инициатора [101, 180]. “Прививка к” – это присоединение боково-

го полимерного фрагмента посредством проведения химической реакции между ним и основной полимерной цепью [179]. Данный метод обычно не дает большой плотности привитых цепей из-за стерических препятствий потому, что хемосорбция первой фракции цепей препятствует диффузии последующих цепей к поверхности, образуя макромолекулярный барьер. “Прививка через” представляет собой полимеризацию макромономеров [181].

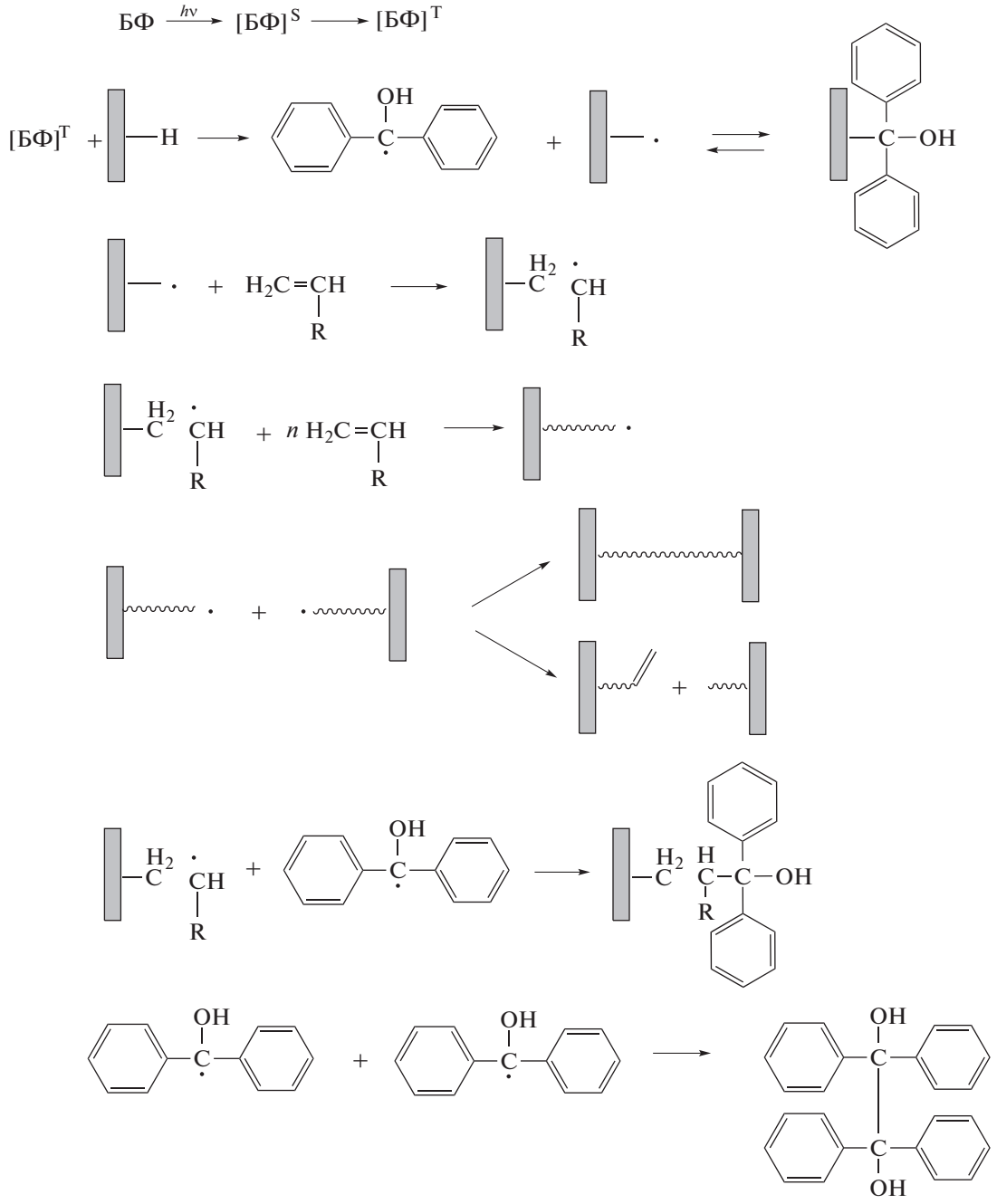
Такая классификация способов получения привитых полимеров характерна и для прививки



При этом “прививка от” осуществляется с использованием инициаторов, закрепленных на поверхности полимерного материала и преобразуется в поверхностно-инициируемую прививочную полимеризацию функционализирующего мономера. “Прививка через” будет представлять собой сополимеризацию макромономеров с имеющимися на поверхности полимерного материала полимеризационноспособными группами [186–188]. За счет использования реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений возможно проведение всех трех способов получения привитых полимеров [189].

На реакции фотовосстановления карбонильных соединений основан метод модификации полимерных поверхностей по варианту “прививка от” – фотоиндуцированной прививочной полимеризацией под действием УФ-излучения с использованием БФ в качестве фотоинициатора [190, 191]. Этот способ широко применим для функционализации как пористых, так и непористых полимеров [182, 190–193]. Ключевым этапом в данном методе является получение инициирующих полимеризацию центров на функционализируемой поверхности. Радикальные центры образуются за счет отрыва атома водорода от материала стенки поры при проведении фотоинициируемой реакции восстановления фотоинициатора. Используются двустадийная и одностадийная методики [101, 191, 194, 195]. В одностадийной методике образец заполняют раствором, содержащим мономер и фотоинициатор, после чего облучают через фотошаблон. Плюс одностадийной методики – ее простота и меньшее количество операций, а также однократное воздействие УФ-излучения на полимерный материал. В двустадийной методике полимерный образец сначала насыщают раствором БФ и облучают через фотошаблон, затем промывают, заполняют раствором мономера и снова облучают через тот же фотошаблон. Двустадийная методика убирает конкуренцию между полимеризацией мономера в растворе и на поверхности пор, предотвращая, таким образом, возможность закупоривания пор гомополимером и увеличивая степень прививки [195, 196]. Для систем с БФ в качестве фотоинициатора был предложен “квазиживой” механизм полимеризации за счет обратимого возбуждения БФ [195, 197–199]:

на полимерные поверхности. Модификация поверхности полимерных материалов имеет особое значение для хроматографии, микрофлюидных и биомедицинских устройств [182–184]. Вторичная функционализация поверхности полимерных материалов прививочной фотополимеризацией позволяет получать модифицированные поверхности с заданным рисунком различных функциональных зон, что является важной задачей при изготовлении устройств, применяемых в микробиологии и микрофлюидике.

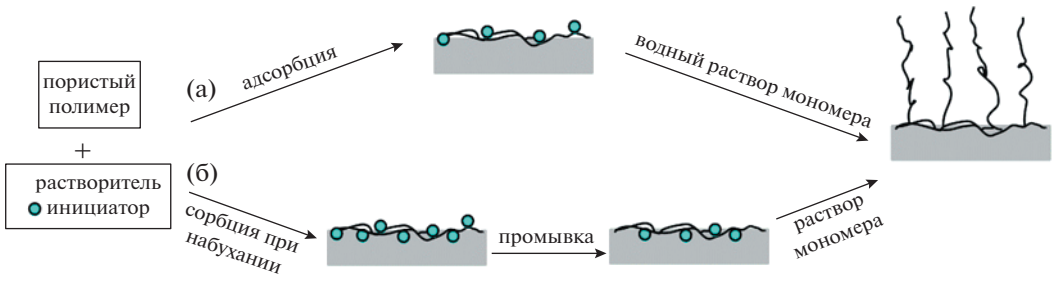


При УФ-облучении молекула БФ поглощает квант света, переходит в возбужденное синглетное состояние (S1), далее в триплетное состояние (T1) и отрывает атомы водорода от полимерного монолита. При этом на поверхности полимера возникают радикальные центры, которые в дальнейшем могут реагировать либо с мономерами, приводя к образованию привитых цепей (одностадийная методика), либо рекомбинировать с радикалами, закрепляя на пористой поверхности БФ (двустадийная методика). Дальнейшее УФ-облучение может расщеплять данную связь, инициируя полимеризацию.

Были проведены многочисленные исследования по влиянию концентрации инициатора [195, 200] и мономера [195, 199], природы растворителей [195, 201], времени облучения и дозы энергии [200], температуры [199, 201] на выход прививки для разных мономеров на различных пористых подложках. Такой метод нашел применение для изменения гидрофильных/гидрофобных свойств пористых полимеров, а также для синтеза пористых полимеров с заданным распределением гидрофильных и гидрофобных областей. В литературе описан способ получения пористых полимерных слоев с гид-

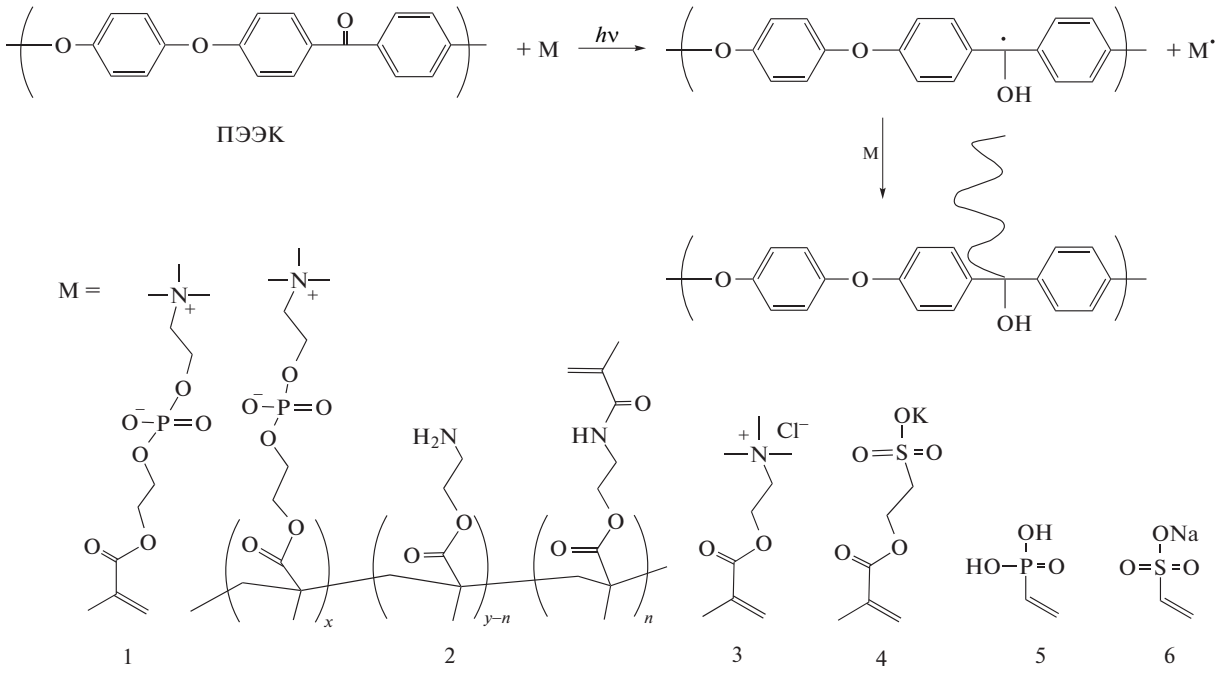
рофобной сеткой [202]. Эти структуры использовали как клеточные микрочипы для проведения обратной трансфекции клеток с целью получения функциональной характеристики их генома.

Инициирующие центры на поверхности пор для прививки могут быть получены и другим способом. Так, описан простой и, тем не менее, эффективный метод поверхностного УФ-инициирования полимеризации в котором инициирующие центры формируются иммобилизацией БФ [184, 203, 204] и других карбонильных фотоинициаторов [138] на поверхности полимера с помощью физической адсорбции до полимеризации (схема 2, путь а). Образец пористого полимера выдерживают в органическом растворе инициатора, высушивают, а затем помещают в водный раствор мономера и проводят функционализацию. Подразумевается, что инициатор полимеризации не растворим в воде, а мономер растворим. Это накладывает ограничения на круг используемых мономеров, так как далеко не все из них растворимы в воде, а использование органического растворителя будет приводить к вымыванию инициатора с поверхности образца, и полимеризация будет происходить в растворе.



Улучшенным вариантом является глубокая адсорбция инициатора в тонком поверхностном слое полимера за счет его набухания (схема 2, путь б). В зависимости от свойства растворителя, механизм иммобилизации инициатора может быть изменен от адсорбции на более глубокую сорбцию в набухшем слое. Количество инициатора, иммобилизованного на подложке, зависит от времени, сорбционных свойств полимера и концентрации инициатора, а также последующей промывки растворителями.

Полимерные материалы из полиэфирэфиркетона (**ПЭЭК**), содержащего фрагмент БФ, могут подвергаться модификации прививочной полимеризацией под действием УФ-излучения без использования дополнительного фотоинициатора [180, 205], позволяя прививать широкий спектр мономеров разной химической природы: *н*-бутилакрилат, стирол, винилфосфоновая кислота, олиго(этиленгликоль)метакрилат, акриловая кислота. Ниже приведен механизм поверхностно-инициируемой прививочной полимеризации [180] и некоторые мономеры, прививаемые на поверхность ПЭЭК.



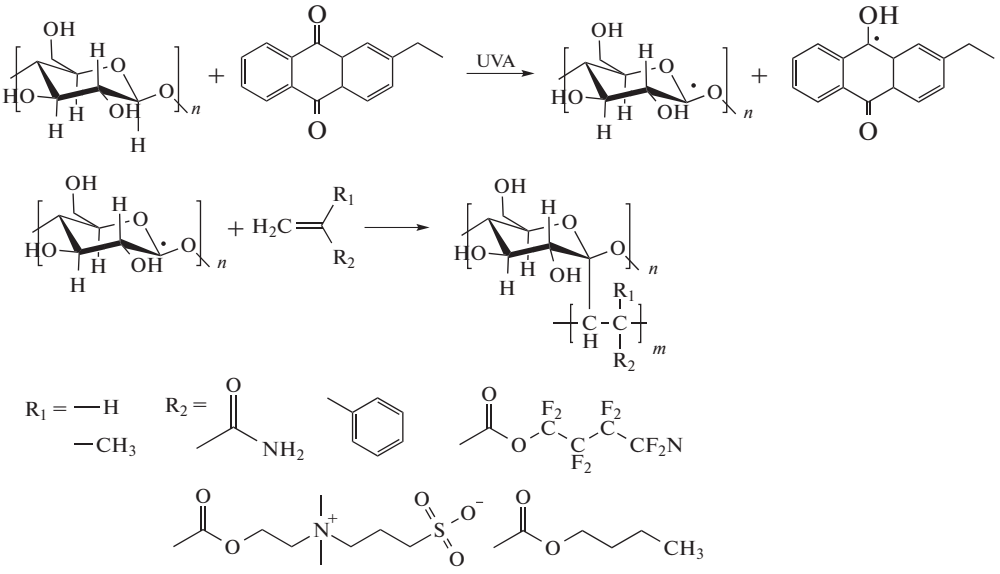
ПЭЭК широко используется для замены металлических деталей в биомедицине, автомобильной и аэрокосмической отраслях. ПЭЭК как не биодеградируемый материал перспективен для изготовления различных имплантатов. Благодаря достаточно высокой гидрофобности он биоинертен. Недостаток ПЭЭК заключается в том, что он не врастает в окружающую ткань [206]. Также в случае ПЭЭК наблюдается высокое поверхностное трение, что приводит к преждевременному выходу из строя и сокращению срока службы материала в экстремальных условиях [207]. По этой причине основным направлением в исследованиях по модификации поверхности ПЭЭК является повышение биосовместимости и улучшение остеоинтеграции материала.

Поверхность ПЭЭК функционализировали УФ-инициируемой прививочной полимеризацией 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина (структура 1) [180, 205, 208] и его сополимером (структура 2) [209], винилфосфорной кислотой (структура 5) [210], натриевой солью винилсульфоновой кислоты (структура 6) [211]. Полимеры 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина демонстрируют отличную устойчивость к адсорбции белка и ингибируют клеточную адгезию [212, 213], что важно для антитромбогенных покрытий на медицинских устройствах и сердечно-сосудистых стентах. Покрытия из поли(2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина) используются для имплантов [214, 215]. Модификация ПЭЭК улучшает смачиваемость поверхности водой. Функционализация ПЭЭК полимером или сополимером 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина снижает активацию тромбоцитов при контакте с плазмой, богатой тромбоцитами человека [209, 216], а также значительно уменьшает бактериальную адгезию и адсорбцию белков плазмы независимо от типа белка [180, 205]. Данная модификация приводит к существенному улучшению совместимости с кровью. Также была проведена модификация поверхности ПЭЭК с помощью фотополимеризации ониевых солей 2-(метакрилоилокси) этилтриметиламмонийхлорида (структура 3) и калиевой соли 3-сульфопропилметакрилата (структура 4), снижающих перикапсулярное обрастание и обеспечивающих низкий коэффициент трения для смоченных водой поверхностей [217].

Помимо большого количества работ с использованием БФ в качестве УФ-инициатора, описаны примеры проведения прививочной полимеризации, инициируемой за счет фотовосстановления других карбонилсодержащих соединений, таких как ксантон [110], ИТК, производные антрахинона, 9,10-фенантренхинон и даже ацетон [218].

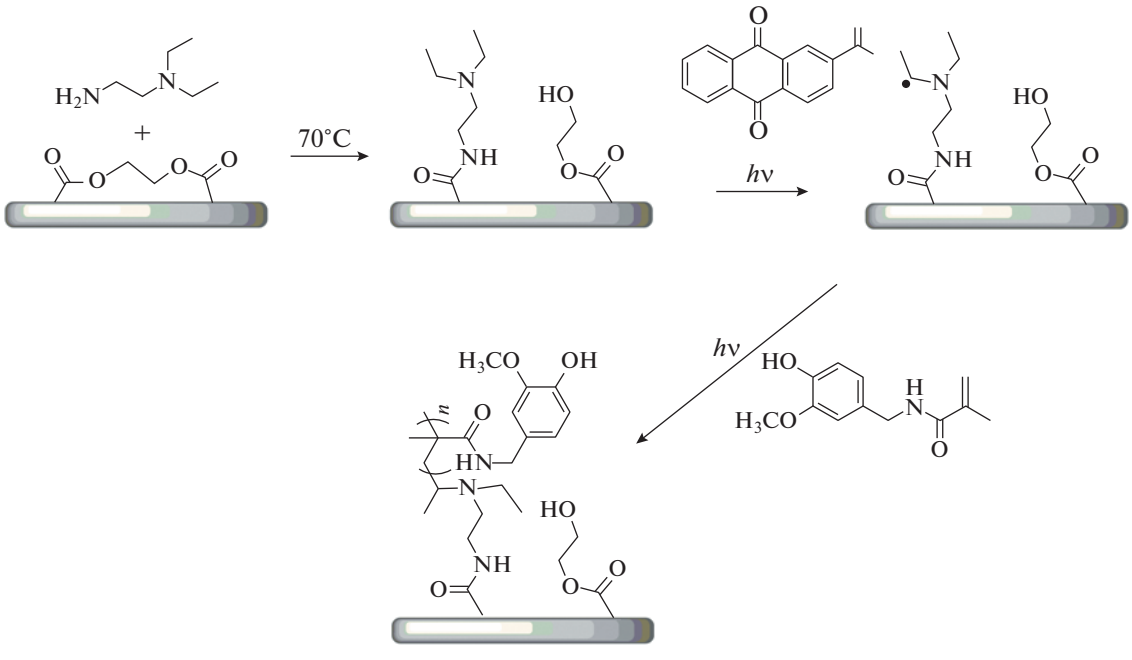
Авторы [109] на примере прививочной полимеризации акриловых и метакриловых мономеров ($\lambda > 300$ нм, ртутная лампа высокого давления) на полиэтиленовую пленку исследовали активность ряда фотоинициаторов в прививочной полимеризации. Высокий процент привитого полимера (более 80 мас. %) был зарегистрирован для ароматических кетонов (БФ, ксантон и ТК) и для хинонов (2-хлороантрахинон, 2-метилантрахинон и 9,10-фенантрахинон). В работе [189] также проведено сравнение способности ряда известных карбонилсодержащих фотоинициаторов вести прививочную полимеризацию акриловой кислоты на поверхности ПЭ под действием УФ-излучения. Авторами было показано, что БФ, ксантон, ацетофенон и 9-флуоренон являются эффективными инициаторами поверхностно-инициируемой фотополимеризации для получения толстых привитых слоев, в то время как антрахинон, 4,4-дихлорбензофенон, 4-бензилбензофенон, бензоилформиновая кислота и биацетил служат подходящими фотоинициаторами для получения тонких привитых слоев.

Антрахинон и его производные применяются для инициирования прививочной фотополимеризации и модификации свойств полимеров [138, 219] и полисахаридов [135, 220]. Так, авторами [135] была продемонстрирована способность 2-этилантрахинона инициировать прививку к хлопковым волокнам по механизму радикальной полимеризации под действием ближнего ультрафиолета в инертной атмосфере. Процедуру проводили в две стадии: вымачивание хлопковой ткани в растворе фотоинициатора с последующей промывкой от несорбированного пигмента, а затем облучение полимера в растворе мономера (также с последующей промывкой). При повышении концентрации фотоинициатора в прививочном растворе от 1 до 9 мас. % степень прививки увеличивалась от 5 до 25%. Степень прививки также возрастала с увеличением продолжительности облучения. При этом введение в систему кислорода снижает эффективность прививки до нуля. Предполагаемый механизм прививочной полимеризации на поверхности хлопковых волокон с использованием 2-этилантрахинона в качестве фотоинициатора [135] приведен ниже



Отрыв водорода предпочтительно идет из положения 1 гетероцикла гексозы в целлюлозе. Полимеризационную цепочку начинает радикал на молекуле целлюлозы, поскольку радикалы, образующиеся из хинона, менее реакционноспособны по отношению к мономеру из-за стерических препятствий и работают в основном как ингибиторы полимеризации. Авторы утверждают, что по сравнению с существующими методами прививки к поверхности данный метод кубового крашения с последующим фотографтингом более практичен и экологичен. Как пропитанная 2-этилантрахиноном ткань, так и ткань после прививки демонстрируют инициируемую светом антимикробную активность против грамположительных и грамотрицательных бактерий.

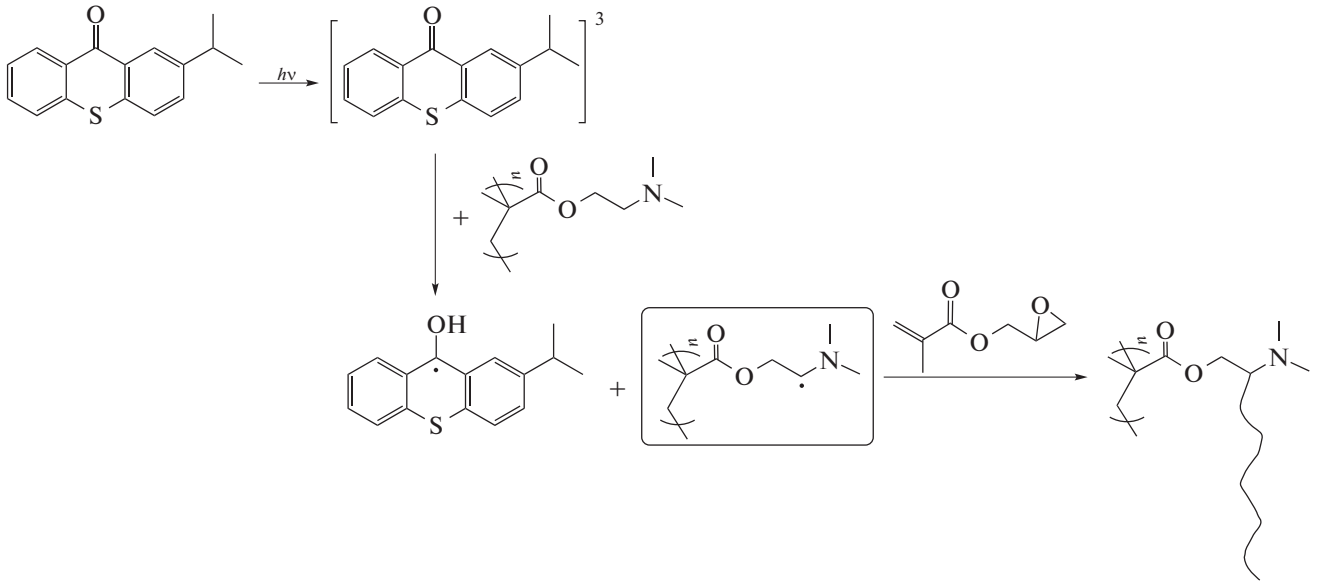
Прививочную полимеризацию могут на полимерной поверхности, содержащей соинициаторы для карбонильного фотоинициатора, вести, например, амины. Авторами [219] была осуществлена двустадийная модификация поверхности полиэтилентерефталата мономером на основе ванилина: сначала поверхность полиэтилентерефталата была модифицирована N,N-диэтилэтилендиамином посредством аминолиза, затем была проведена прививочная фотополимеризация акриламидного мономера, инициируемая антрахиноном.



Такая модификация поверхности придала полимеру антибактериальные свойства за счет снижения адгезии грамположительных и грамотрицательных штаммов.

Способностью инициировать прививочную фотополимеризацию также обладают 2-хлорантрахинон [117], водорастворимые натриевые соли антрахинон-2-сульфоновой [138] и антрахинон-2,6-дисульфоновой кислот [221], которые используют для проведения прививочной полимеризации в водной среде, и некоторые другие производные антрахинона [109].

Для ИТК также показана способность инициировать прививочную полимеризацию к аминсодержащей гидрогелевой подложке:

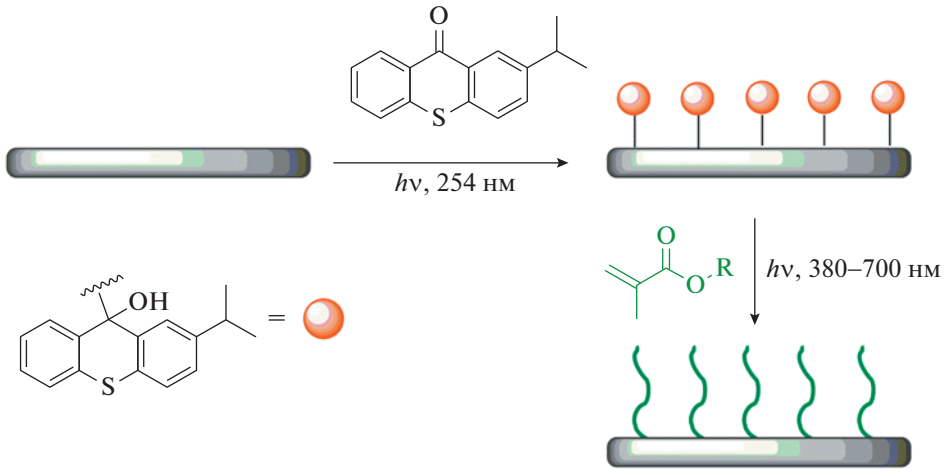


В работе [222] были получены гидрогели с сайт-контролируемым (анизотропным) высвобождением вещества.

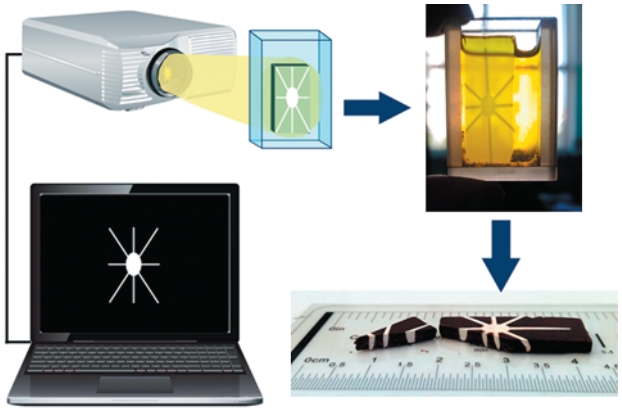
Для этого поверхность гидрогеля на основе 2-(N,N-диметил)этилметакрилата модифицировали фотоинициируемой прививочной полимеризацией глицидилметакрилата с использованием ИТК в качестве фотоинициатора ($\lambda_{макс}$ = = 365 нм) и катионной фотополимеризацией с раскрытием эпоксидного цикла глицидилметакрилата для сшивки, инициируемой ониевой солью. В результате на поверхности гидрогеля образовывался сшитый слой, текстура которого отличалась от текстуры немодифицированной поверхности. Было исследовано высвобождение из гидрогеля Родамина В. Время высвобождения красителя из модифицированного гидрогеля возрастало с увеличением времени проведения прививки и катионной полимеризации. Для фрагмента гидрогеля, у которого вся поверхность за исключением нижней стороны была модифицирована, наблюдалось анизотропное высвобождение красителя.

Помимо большого количества публикаций по УФ-инициируемой прививочной полимеризации к настоящему времени также имеется несколько работ по инициируемым видимым излучением поверхностно-инициируемой полимеризации с использованием карбонилсодержащих фотоинициаторов. Такой тип фотоинициирования в перспективе имеет ряд преимуществ перед УФ-инициированием, например, отсутствие необходимости использования специального оборудования и УФ-прозрачных матриц; и возможность применения перестраиваемых компьютерных масок, генерируемых стандартными проекционными аппаратами.

Описан способ прививки полимера на поверхность полиуретана с использованием в качестве фотоинициатора КХ под действием видимого излучения [132]. Для ИТК представлена возможность проведения прививочной полимеризации под действием видимого излучения ($\lambda_{макс}$ = = 385 нм [114], λ = 380–700 нм [223]) с преоблучением УФ-светом с $\lambda_{макс}$ = 254 нм для фотовосстановления инициатора и его закреплением рекомбинацией на модифицируемой поверхности:



Показана возможность инициируемой видимым светом прививочной полимеризации гидрофобизирующих мономеров с использованием в качестве фотоинициатора 9,10-фенантренхинона [224, 225]. За счет смещения рабочей области фотоинициатора в видимый диапазон получены пористые полимеры с гидрофобным рисунком по поверхности и объему с применением нарисованных на компьютере виртуальных фотошаблонов и стандартной проекционной оптики. Полученный рисунок гидрофобной области визуализировали вымачиванием образца в водном растворе тиоцианата железа(III) [224].



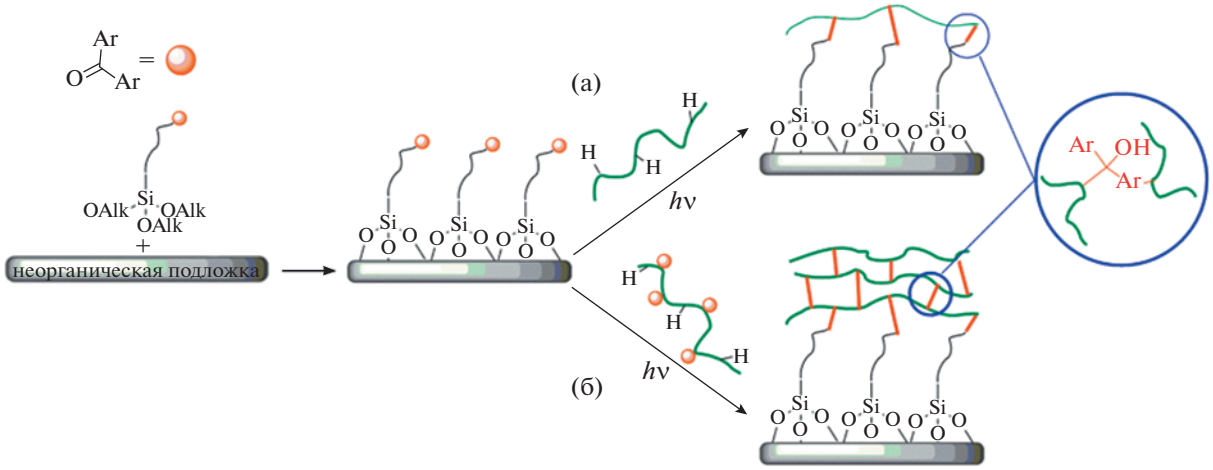
Описанная методика фотогидрофобизации представляет собой быстрый и простой способ получения как полностью, так и частично гидрофобизированных пористых полимеров с использованием недорогого оптического оборудования, полностью исключающего использование материальных фотошаблонов при проведении локальной засветки.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ФОТОСШИВАНИЯ И “ПРИВИВКИ К” С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

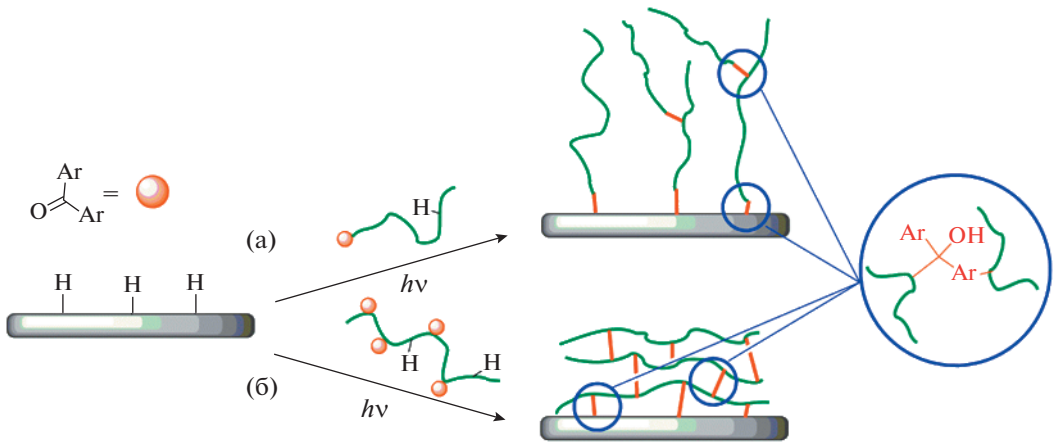
Радикалы, формирующиеся в результате фотоиндуцированного переноса водорода при фотовосстановлении карбонилсодержащего соединения, могут рекомбинировать с образованием ковалентных связей между реагентами. За счет этого некоторые карбонилсодержащие соединения можно использовать в качестве якорной группы для функционализации полимерными слоями поверхностей, которые могут служить донорами водорода, по варианту “прививка к” за счет внедрения карбонилсодержащего соединения по связи C–H. Как и в случае прививочной полимеризации, основным применяемым для этого фотоинициатором является БФ. Фотоиндуцируемое внедрение бензофенонового фрагмента давно используется в биохимии при функционализации определенных удаленных связей C–H для получения фотоаффинных меток в белках, нуклеиновых кислотах, липидах и стероидах и

для картирования гибких цепей с целью изучения их конформаций и взаимодействий в растворе, мицеллах и мембранах [226–229].

Такой способ функционализации поверхности применим для модификации как полимерных, так и стеклянных [230], кремневых [231] и металических [232] подложек, а также оксидов металлов [233]. При этом в случае неорганических подложек, не содержащих связей C–H, на них первоначально фиксируется содержащий терминальный бензофеноновый фрагмент алкилоксисилан. А затем при УФ-облучении происходит формирование полимерного слоя на подложке, который может содержать или не содержать бензофеноновые фрагменты. На основе этого принципа к поверхностям прикреплялись полимерные монослои различных полимеров из поливинилового спирта, полистирола, полиакриловой и полиметакриловой кислот [234, 235]. Ниже приведена общая схема получения привитого несшитого (а) и сшитого (б) полимерного слоя на неорганических подложках путем внедрения бензофенонового фрагмента по связям C–H.



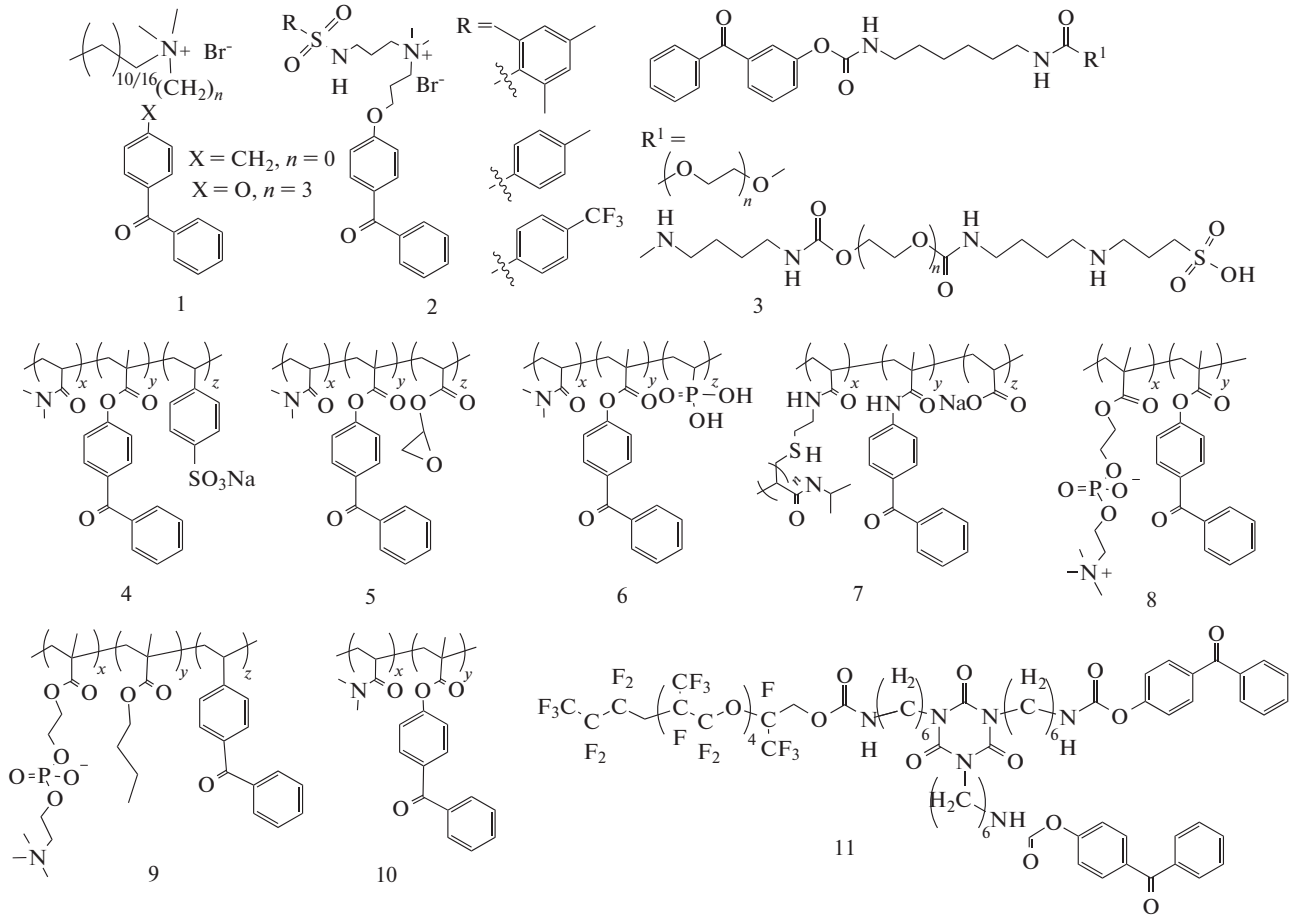
В случае полимерных подложек бензофенон на функционализируемой поверхности не фиксируют, а используют полимер, содержащий БФ:



Обычно для этого подложку покрывают тонким слоем содержащего бензофеноновые фрагменты полимера путем аэрозольного распыления или спин-коутинга, а затем облучают. Отрыв атома водорода фотовозбужденным фрагментом БФ может проходить как от поверхности подложки, так и от самого прививаемого полимера, и, если полимер содержит несколько бензофеноновых фрагментов, то рекомбинация образовавшихся радикалов может приводить не только к прививке

полимера к поверхности, но и к его сшиванию с образованием сеток и гидрогелей, ковалентно связанных с подложкой [236, 237]. Таким образом, за счет введения в полимер бензофенонового фрагмента можно получать как привитые полимеры, так и привитые сшитые гидрогели [238]. Использование бензофенон-содержащих полимеров или сшивателей для получения сшитых полимеров является одним из способов сшивания за счет внедрения по связям C–H [239].

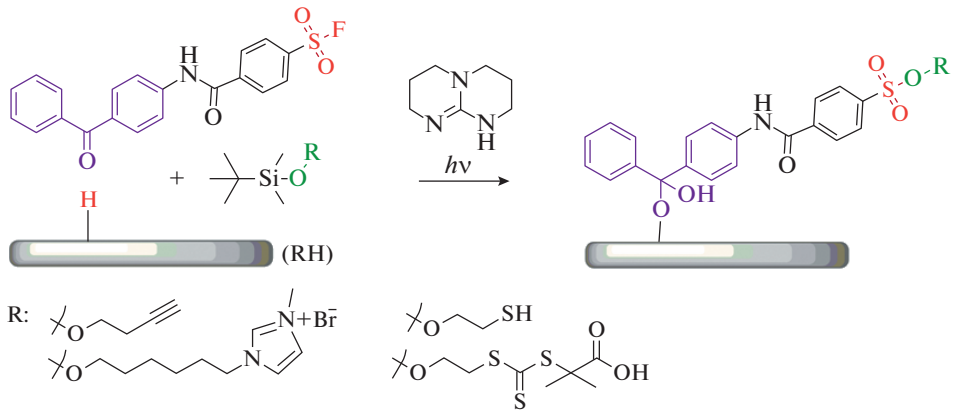
Ниже представлены структуры некоторых бензофенон-содержащих полимеров, закрепленных таким образом на полимерных подложках.



Для получения несшитых слоев используются соединения с одним терминальным бензофеноновым фрагментом. Этот метод часто используется для прививки полимеров с аммониевыми и фосфониевыми фрагментами (для которых была показана антибактериальная активность) на различные полимерные подложки, включая ПП, ПЭ, ПС, и хлопок [240, 241] (структуры 1–3).

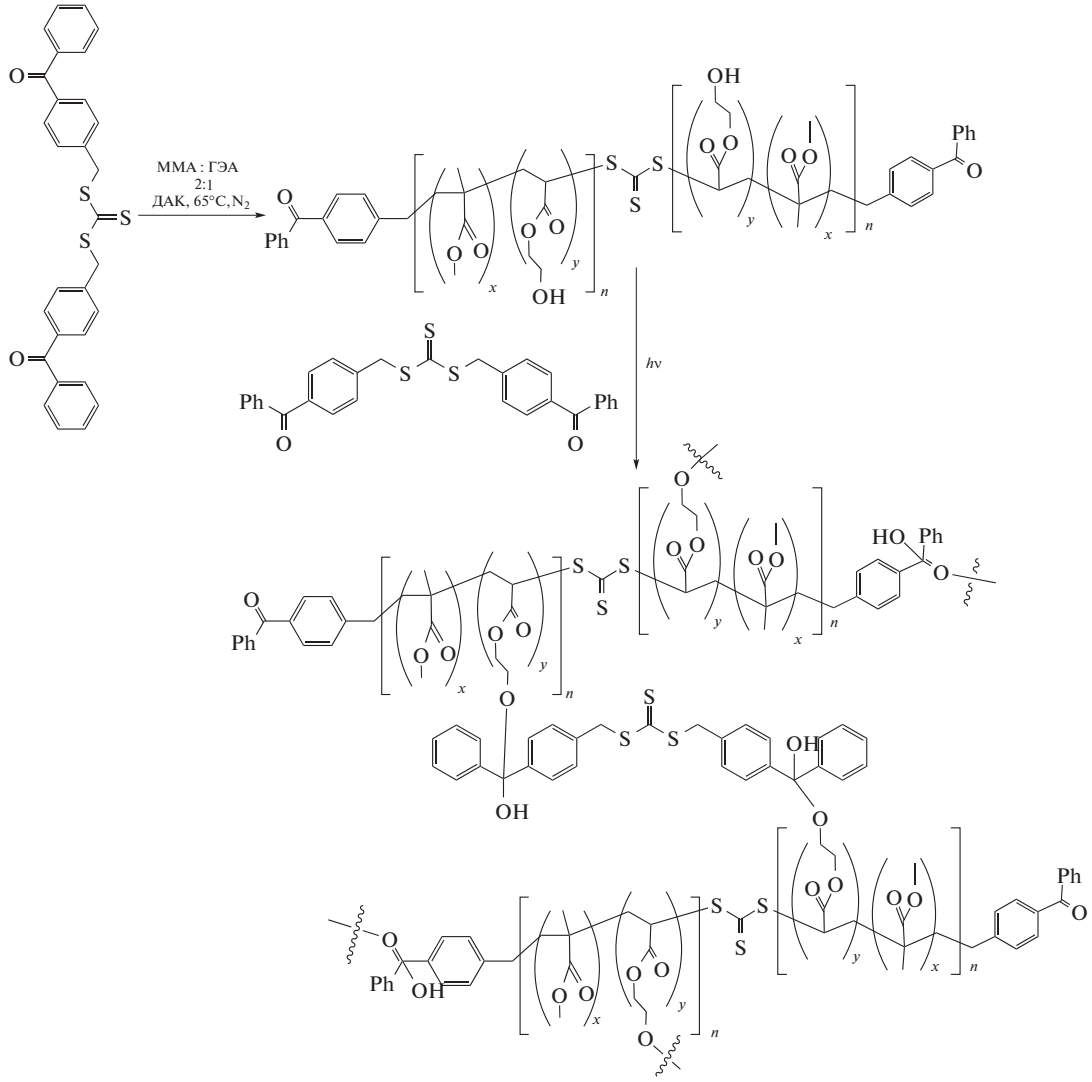
Для получения сшитых слоев гидрогелей обычно применяются сополимеры с бензофеноновым фрагментом. Включение этого фрагмента в полимер может осуществляться за счет сополимеризации с БФ-содержащим мономером [242, 243] или модификацией готового полимера [244]. Такие полимеры, содержащие аммониевые и фосфониевые и некоторые другие фрагменты, используются для модификации поверхности различных полимерных подложек для получения тонких привитых слоев гидрогелей, которые улучшают адгезию клеток к поверхности. Также получают слои гидрогелей-субстратов с имобилизированными в них биомолекулами (ДНК, олигонуклеотиды, белки и белковые антитела), в том числе с целью создания микропланшетов для аналитического обнаружения белков и других биополимеров (структуры 4–10) [245–247]. Гидрофобное соединение (структура 11) было взято для получения высокопрочного антибликового и предотвращающего загрязнения покрытия на полиэтилентерефталате [248].

Авторами [249] был предложен и осуществлен быстрый, эффективный и простой метод функционализации поверхности ПВХ путем комбинирования реакции сера (VI)–фторидного обмена с фотовнедрением бензофенонового фрагмента по связям C–H в поливинилхлориде:



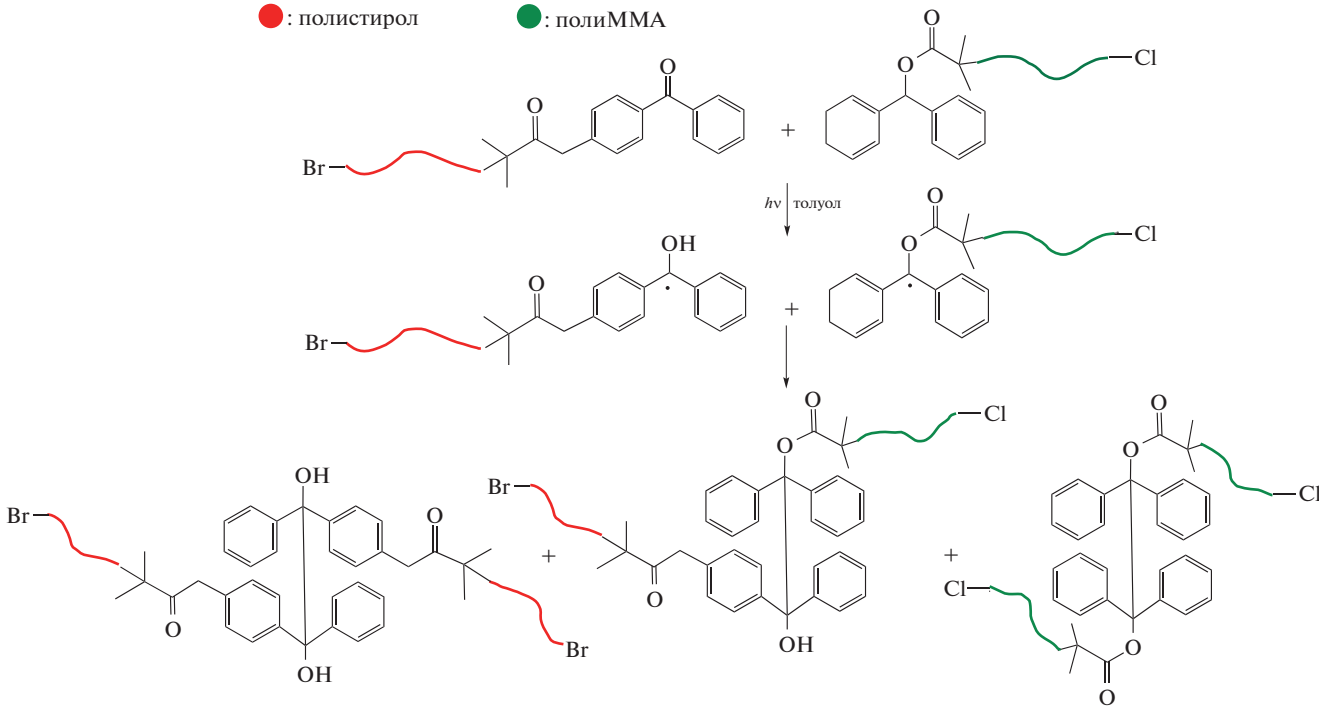
С помощью этого метода на поверхности ПВХ были иммобилизованы различные функциональные соединения, включая RAFT-агент для проведения прививочной RAFT-полимеризации; ионную жидкость, придающую антибактериальные свойства; тиол/алкинильные группы для проведения последующей модификации.

Бензофенонсодержащие молекулы могут служить сшивателями [250] и без прививки к поверхности. Например, был разработан и синтезирован симметричный бензофенонсодержащий тритиокарбонат [251], который может действовать не только как RAFT-агент для полимеризации, но также как сшивающий агент под действием УФ-облучением



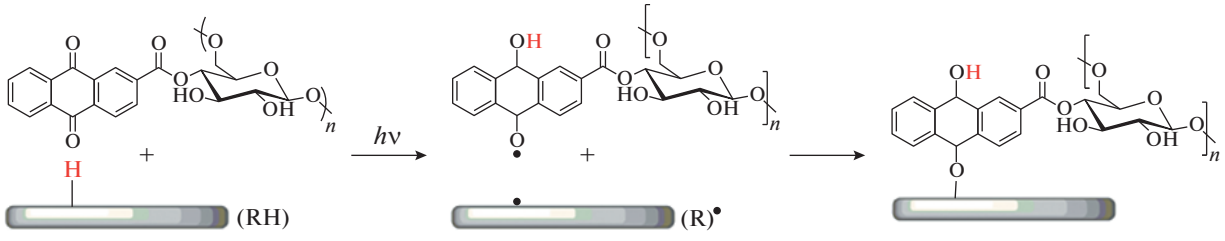
Полученный таким образом полимер способен самовосстанавливаться за счет перетасовки связей C–S тритиокарбоната при облучении.

Предложен метод синтеза блок-сополимеров, основанный на сочетании кетильных макрорадикалов [252].

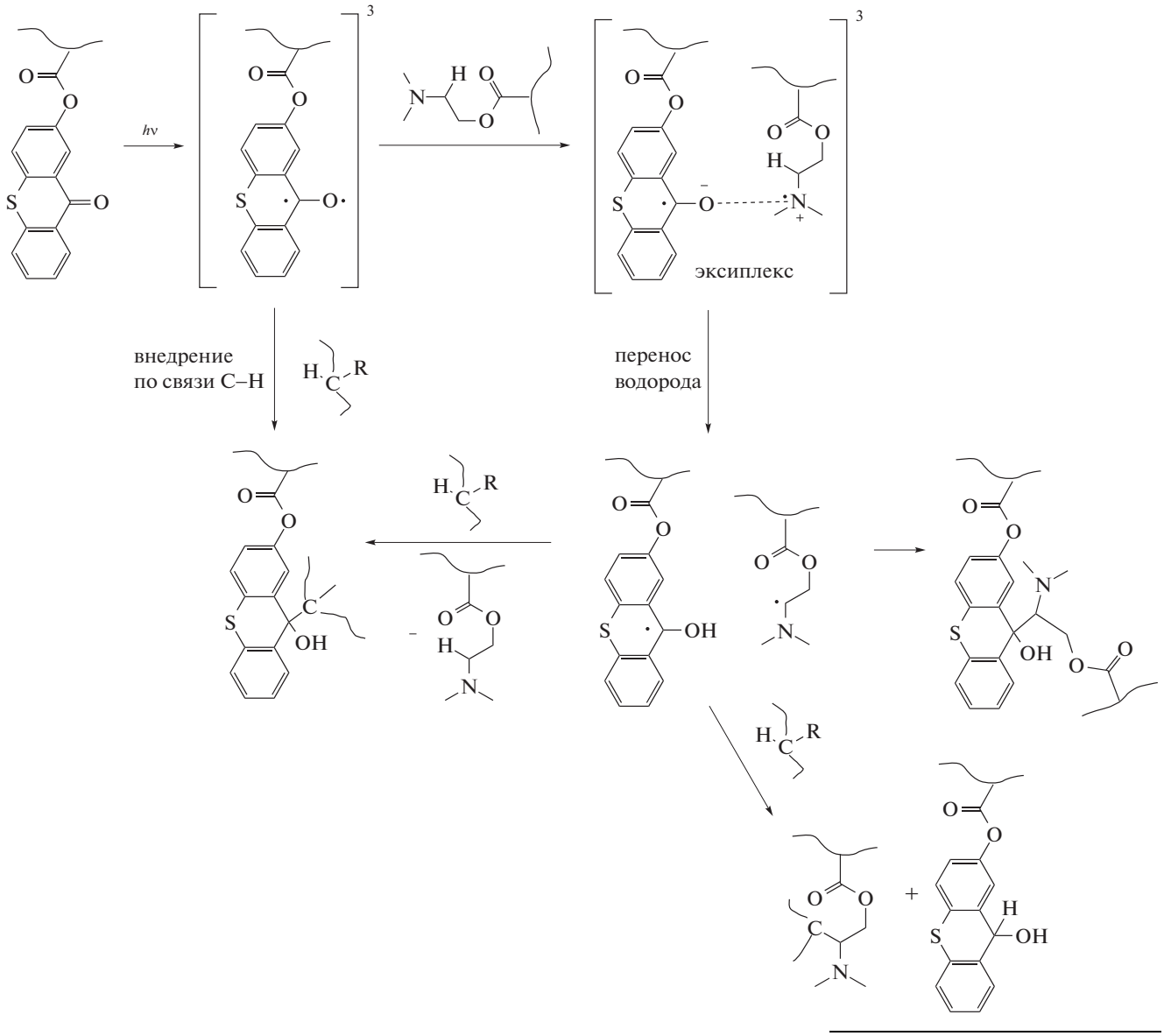


Полимеры с концевыми бензофеноновыми группами были синтезированы радикальной полимеризацией с переносом атома с использованием бензофенонсодержащего инициатора. Затем полученные концевые функциональные полимеры смешивали в соотношении 1 : 1 и облучали. Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии было доказано эффективное связывание между кетильными радикалами. Термическая лабильность такого соединения может обеспечить возможность разделения сегментов блока при облучении.

Описаны примеры использования других карбонилсодержащих фотоинициаторов. В работе [253] предложен способ прививки декстрана на матрицу из микроволокна поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалерата), полученную электроспиннингом:



Тиоксантоновые фрагменты могут быть включены в полимерные цепи [254] для производства функциональных сополимеров, которые можно быстро и эффективно сшивать с помощью низкоэнергетического УФ-света (λ = = 365 нм) за счет CHiC



Использование тиоксантонового фрагмента может значительно смягчить условия получения гидрогелей методом CHiC по сравнению с системами на основе бензофенона, которые требуют либо жесткого УФ-излучения, либо длительного облучения длинноволновым излучением. Расширенное спектральное окно позволяет также включать в состав полимеров светочувствительные соединения. Внедрение фрагмента амина положительно сказывается на растворимости полимера в воде, что может сделать такой метод применимым для бимедицинских целей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих светочувствительных соединений – один из самых давно используемых как в исследованиях, так и в промышленности методов инициирования фотополимеризации. За счет этой реакции работает большое количество карбонилсодержащих фотоинициаторов второго типа, позволяющих проводить фотополимеризацию под действием УФ- и видимого излучения, осуществлять инициирование радикальной, катионной и прививочной полимеризации и полимеризовать разные типы мономеров. Усовершенствование фотоинициирующих систем на основе карбонилсодержащих фотоинициаторов второго типа происходит по двум направлениям: получение новых фотоинициаторов и подбор новых соинициаторов. Синтез новых фотоинициаторов в основном осуществляется введением заместителей в ранее известные молекулы. Основными модифицируемыми таким образом молекулами являются БФ, ТК и кумарин. В последние два десятилетия применение обоих вариантов привело к значительному прогрессу в области разработки

эффективных фотоинициирующих систем, позволяющих осуществлять синтез и модификацию различных полимеров, подходящих для промышленного использования в сфере аддитивных технологий. Это удобный и простой способ синтеза и модификации полимерных материалов с пространственным контролем.

По универсальности применения для инициирования при синтезе и модификации полимеров особо выделяется БФ. На основе БФ синтезировано много фотоинициаторов, используемых в фотоинициирующих системах, инициирующих как радикальную, так и катионную фотополимеризацию. БФ является основным фотоинициатором, применяемым для проведения поверхностно-инициируемой прививочной полимеризации и наиболее часто используемым фрагментом для модификации подложек и получения сшитых полимерных гелей за счет фотоиндуцированного внедрения по связи С–Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-13-50428).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garra P., Fuassier J.P., Lakhdar S., Yagci Y., Lalevée J.* // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 107. P. 101277.
2. *Pigot C., Noirbent G., Brunel D., Dumur F.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 133. P. 109797.
3. *Fouassier J.-P., Morlet-Savary F., Lalevée J., Allonas X., Ley C.* // Materials. 2010. V. 3. № 12. V. 5130.
4. *Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 12. P. 1972.
5. *Cohen S.G., Chao H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 1. P. 165.
6. *Coyle J., Carless H.* // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. № 4. P. 465.
7. *Hiroshi M., Kazuhiro M., Kenji K., Noboru M.* // Bul. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 12. P. 3385.
8. *Devadoss C., Fessenden R.W.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 19. P. 7253.
9. *Dreyer J., Peters K.S.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 50. P. 19412.
10. *Tarasyuk A.Y., Granchak V.M., Dilung I.I.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 85. № 1. P. 39.
11. *Peters K.S., Cashin A.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 21. P. 4833.
12. *Cossy J., Belotti D.* // Tetrahedron. 2006. V. 62. № 27. P. 6459.
13. *Yamaji M., Oshima J., Hidaka M.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 475. № 4. P. 235.
14. *Morozova O.B., Panov M.S., Fishman N.N., Yurkovskaya A.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 32. P. 21127.
15. *Chesnokov S.A., Shurygina M.P., Abakumov G.A.* // High Energy Chem. 2011. V. 45. № 4. P. 287.
16. *Chesnokov S.A., Zakharina M.Y., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Abakumov G.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 11. P. 2388.
17. *Peters K.S., Lee J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 15. P. 3761.
18. *Peters K.S., Kim G.* // J. Phys. Chem A. 2004. V. 108. № 14. P. 2598.
19. *Rathore R., Hubig S.M., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 47. P. 11468.
20. *Hubig S.M., Rathore R., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 4. P. 617.
21. *Rosokha S.V., Kochi J.K.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 5. P. 641.
22. *Cohen S.G., Parola A., Parsons G.H.* // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 2. P. 141.
23. *Levin P.P., Kuz'min V.A.* // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56. № 4. P. 307.
24. *Ci X., Da Silva R.S., Goodman J.L., Nicodem D.E., Whitten D.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 25. P. 8548.
25. *Chesnokov S.A., Cherkasov V., Chechet Y.V., Nevodchikov N., Abakumov G.A., Mamysheva O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. № 9. P. 1506.
26. *Shurygina M.P., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.* // High Energy Chem. 2016. V. 50. № 3. P. 196.
27. *Leonhardt H., Weller A.* // Berichte Bunsengesellschaft Phys. Chem. 1963. V. 67. № 8. P. 791.
28. *Knibbe H., Rehm D., Weller A.* // Berichte Bunsengesellschaft Phys. Chem. 1969. V. 73. № 8–9. P. 839.
29. *Sarkar S., Pramanik R., Seth D., Setua P., Sarkar N.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 477. № 1. P. 102.
30. *Yamaji M., Aoyama Y., Furukawa T., Itoh T., Tobita S.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 420. № 1. P. 187.
31. *Левин П.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 6. Р. 752.
32. *Cohen S.G., Parsons G.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 26. P. 7603.
33. *Чесноков С.А, Черкасов В.К., Чечет Ю.В.. Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н.* // Изв. РАН. Сер хим. 2000. Т. 49. № 9. С. 1506.
34. *Чесноков С.А., Шурыгина М.П., Абакумов Г.А.* // Химия высоких энергий. 2011. V. 45. № 4. P. 319.
35. *Hubig S.M., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 8. P. 1688.
36. *Shurygina M.P., Chesnokov S.A., Lopatin M.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 11. P. 2485.
37. *Jakubiak J., Allonas X., Fouassier J.P., Sionkowska A., Andrzejewska E., Linden L.Å.* // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5219.
38. *Гранчак В.М., Чемерская З.Ф., Дилунг И.И.* // Высомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 276.
39. *Block H., Ledwith A., Taylor A.R.* // Polymer. 1971. V. 2. № 4. P. 271.
40. *Anderson D.G., Davidson S.R., Elvery J.J.* // Polymer. 1996. V. 37. № 12. P. 2477.
41. *Christmann J., Allonas X., Ley C., Croutxé-Barghorn C.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 9. P. 1099.

42. *Chesnokov S.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Mamysheva O.N., Zakharina M.Y., Shushunova N.Y., Chechet Yu.V., Kuropatov V.A.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 1. P. 11.
43. *Shushunova N.Y., Chesnokov S.A.* // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 11–12. P. 427.
44. *Lee T.Y., Roper T.M., Jönsson E.S., Guymon C.A., Hoyle C.E.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 10. P. 3659.
45. *Hoyle C.E., Chawla C.P., Griffin A.C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 157. № 1. P. 639.
46. *Zubov V.P., Kumar M.V., Masterova M.N., Kabanov V.A.* // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 111.
47. *Andrzejewska E.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 4. P. 605.
48. *Emami N., Söderholm K.J.M.* // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2005. V. 16. № 1. P. 47.
49. *Broer D.J., Mol G.N., Challa G.* // Polymer. 1991. V. 32. № 4. P. 690.
50. *Ito K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 401.
51. *Ito K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 7. P. 1759.
52. *Corcione C.E., Greco A., Maffezzoli A.* // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 8018.
53. *Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.* // Polymer. 1997. V. 38. № 25. P. 6089.
54. *Price R.B., Whalen J.M., Price T.B., Felix C.M., Fahey J.* // Dent. Mater. 2011. V. 27. № 10. P. 983.
55. *Lovelh L.G., Newman S.M., Bowman C.N.* // J. Dent. Res. 1999. V. 78. № 8. P. 1469.
56. *Lalevée J., Allonas X., Jradi S., Fouassier J.-P.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 5. P. 1872.
57. *Dietlin C., Schweizer S., Xiao P., Zhang J., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.-P., Lalevée J.* // Polym. Chem. 2015. V. 6. № 21. P. 3895.
58. *Cao H., Currie E., Tilley M., Jean Y.C.* // Am. Chem. Soc. 2003. V. 847. P. 152.
59. *Bhanu V.A., Kishore K.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 2. P. 99.
60. *O'Brien A.K., Bowman C.N.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 7. P. 2501.
61. *Yeow J., Chapman R., Gormley A.J., Boyer C.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 12. P. 4357.
62. *Chen Y.-C., Ferracane J.L., Prahl S.A.* // Dent. Mater. 2007. V. 23. № 6. P. 655.
63. *Asmusen S., Arenas G., Cook W.D., Vallo C.* // Dent. Mater. 2009. V. 25. № 12. P. 1603.
64. *Asmussen S., Arenas G., Cook W.D., Vallo C.* // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. № 2. P. 515.
65. *Morlet-Savary F., Klee J.E., Pfefferkorn F., Fouassier J.P., Lalevée J.* // Macromol. Chem. Phys. 2015. V. 216. № 22. P. 2161.
66. *Nie J., Lindén L.Å., Rabek J.F., Fouassier J.P., Morlet-Savary F., Scigalski F. et al.* // Acta Polymerica. 1998. V. 49. № 4. P. 145.
67. *Potts T.V., Petrou A.* // J. Endodontics. 1990. V. 16. № 6. P. 265.
68. *Leprince J.G., Palin W.M., Hadis M.A., Devaux J., Leloup G.* // Dent. Mater. 2013. V. 29. № 2. P. 139.
69. *Ogliari F.A., Ely C., Petzhold C.L., Demarco F.F., Piva E.* // J. Dent. 2007. V. 35. № 7. P. 583.
70. *Verzola K.C., Dressano D., Saraceni C.H.C., Gonçalves L.S., Hadis M., Watts D.C., Palin W.M., Lima A.F.* // Dent. Mater. 2020. V. 36. № 10. P. 1282.
71. *Kirschner J., Paillard J., Bouzrati-Zerelli M., Becht J.-M., Klee J.E., Chelli S., Lakhdar S., Lalevée J.* // Molecules. 2019. V. 24. № 16. P. 2913.
72. *Sprick E., Becht J.-M., Graff B., Salomon J.-P., Tigges T., Weber C., Lalevée J.* // Dent. Mater. 2021. V. 37. № 3. P. 382.
73. *Sprick E., Graff B., Becht J.-M., Tigges T., Neuhaus K., Weber C., Lalevée J.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 134. P. 109794.
74. *Neumann M.G., Miranda W.G., Schmitt C.C., Rueggeberg F.A., Correa I.C.* // J. Dent. 2005. V. 33. № 6. P. 525.
75. *Kamoun E.A., Winkel A., Eisenburger M., Menzel H.* // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. № 5. P. 745.
76. *Matsuda T., Magoshi T.* // Biomacromolecules. 2002. V. 3. № 5. P. 942.
77. *Tomal W., Ortyl J.* // Polymers. 2020. V. 12. № 5. P. 1073.
78. *Castro G., Blanco S., Giordano O.* // Molecules. 2000. V. 5. № 3. P. 424.
79. *Temel G., Enginol B., Aydin M., Balta D.K., Arsu N.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 219. № 1. P. 26.
80. *Liu S., Brunel D., Sun K., Zhang Y., Chen H., Xiao P., Dumur F., Lalevée J.* // Macromol. Rapid Commun. 2020. V. 41. № 23. P. 2000460.
81. *Huang Q.H., Dou X.Q., Bai X.X., Hu Z.Y., Cheng C.J.* // Adv. Mater. Res. 2013. V. 818. P. 54.
82. *Wen Y., Jiang X., Liu R., Yin J.* // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. № 5. P. 598.
83. *Wen Y., Jiang X., Yin J.* // Prog. Org. Coat. 2009. V. 66. № 1. P. 65.
84. *Allonas X., Ley C., Bibaut C., Jacques P., Fouassier J.P.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 322. № 6. P. 483.
85. *Corrales T., Peinado C., Catalina F., Neumann M.G., Allen N.S., Rufs A.M., Encinas M.V.* // Polymer. 2000. V. 41. № 26. P. 9103.
86. *Ley C., Morlet-Savary F., Jacques P., Fouassier J.P.* // Chem. Phys. 2000. V. 255. № 2. P. 335.
87. *Balta D.K., Arsu N.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 257. P. 54.
88. *Tunc D., Yagci Y.* // Polym. Chem. 2011. V. 2. № 11. P. 2557.
89. *Karaca N., Balta D.K., Ocal N., Arsu N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 7. P. 1012.
90. *Albuquerque P.A.C., Bertolo M.L., Cavalcante L.M.A., Pfeifer C., Schneider L.F.S.* // J. Esthet. Restor. Dent. 2015. V. 27. № S1. P. S49.
91. *Zakharina M.Y., Chechet Yu.V., Shurygina M.P., Chesnokov S.A.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 6. P. 708.

92. *Encinas M.V., Lissi E.A., Rufs A.M., Previtali C.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 9. P. 1649.
93. *Kubota H., Ogiwara Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 7. P. 2683.
94. *Allen N.S., Hardy S.J., Jacobine A., Glaser D.M., Catalina F.* // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 12. P. 1219.
95. *Abdallah M., Dumur F., Hijazi A., Rodeghiero G., Gualandi A., Cozzi P.G., Lalevée J.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 8. P. 1115.
96. *Salmi H., Tar H., Ibrahim A., Ley C., Allonas X.* // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 8. P. 2275.
97. *Rahal M., Graff B., Toufaily J., Hamieh T., Dumur F., Lalevée J.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 154. P. 110559.
98. *Chesnokov S.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Mamysheva O.N., Chechet Y.V., Nevodchikov V.I.* // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50. № 12. P. 2366.
99. *Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Konev A.N., Chechet Y.V., Chesnokov S.A.* // Key Eng. Mater. 2020. V. 869. P. 129.
100. *Shurygina M.P., Zakharina M.Y., Baten'kin M.A., Konev A.N., Shavyrin A.S., Chelnokov E.A., Shushunova N.Yu., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 127. P. 109573.
101. *Rånby B.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1992. V. 63. № 1. P. 55.
102. *Kahveci M.U., Tasdelen M.A., Yagci Y.* // Polymer. 2007. V. 48. № 8. P. 2199.
103. *Schroeder W.F., Asmussen S.L., Cook W.D., Vallo C.I.* // Polym. Int. 2011. V. 60. № 9. P. 1362.
104. *Liu S., Brunel D., Sun K., Xu Y., Morlet-Savary F., Graff B., Xiao P., Dumur F., Lalevée J.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 21. P. 3551.
105. *Wang K., Jiang S., Liu J., Nie J., Yu Q.* // Progr. Org. Coat. 2011. V. 72. № 3. P. 517.
106. *Bai J., Shi Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 3. P. 1785.
107. *Xiao P., Dumur F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 19. P. 7661.
108. *Wang J., Cheng J., Liu J., Gao Y., Sun F.* // Green Chem. 2013. V. 15. I. 9. P. 2457.
109. *Kubota H., Kobayashi K., Ogiwara Y.* // Polym. Photochem. 1986. V. 7. № 5. P. 379.
110. *Kubota H., Suka I.G., Kuroda S., Kondo T.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 7. P. 1367.
111. *Rodrigues M.R., Neumann M.G.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 13. P. 2776.
112. *Encinas M.V., Rufs A.M., Corrales T., Catalina F., Peinado C., Schmith K., Neumann M.G., Allen N.S.* // Polymer. 2002. V. 43. № 14. P. 3909.
113. *Wu C.-C., Hsu S.L.-C., Liao W.-C.* // Microelectron. Eng. 2009. V. 86. № 3. P. 325.
114. *Balasubramaniam A., Manderfeld E., Krause L.M.K., Wanka R., Schwarze J., Beyer C.D., Rosenhahn A.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 4. P. 618.
115. *Catalina F., Peinado C., Mateo J.L., Bosch P., Allen N.S.* // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 12. P. 1533.
116. *Manivannan G., Fouassier J.P., Crivello J.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 9. P. 1999.
117. *Kubota H., Fukushima Y., Kuwabara S.* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 1. P. 67.
118. *Cokbaglan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 8. P. 2649.
119. *Allen N.S., Salleh N.G., Edge M., Corrales T., Shah M., Catalina F.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 103. № 1. P. 185.
120. *Esen D.S., Temel G, Balta D.K., Allonas X., Arsu N.* // Photochem. Photobiol. 2014. V. 90. № 2. P. 463.
121. *Aydin M., Arsu N., Yagci Y.* // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 12. P. 718.
122. *Tar H., Sevinc Esen D., Aydin M., Ley C., Arsu N., Allonas X.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 9. P. 3266.
123. *Lougnot D.J., Turck C., Fouassier J.P.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 108.
124. *Dogruyol S.K., Dogruyol Z., Arsu N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. № 18. P. 4037.
125. *Doğruyol S.K., Doğruyol Z., Arsu N.* // J. Lumin. 2013. V. 138. P. 98.
126. *Karaca N., Ocal N., Arsu N., Jockusch S.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2016. V. 331. P. 22.
127. *Karaca N., Karaca Balta D., Ocal N., Arsu N.* // J. Lumin. 2014. V. 146. P. 424.
128. *Valandro S.R., Poli A.L., Venâncio T., Pina J., de Melo J.S., Burrows H.D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2016. V. 327. P. 15.
129. *Yilmaz G., Acik G., Yagci Y.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 5. P. 2219.
130. *Akat H., Gacal B., Balta D.K., Arsu N., Yagci Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 10. P. 2109.
131. *Dadashi-Silab S., Bildirir H., Dawson R., Thomas A., Yagci Y.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 14. P. 4607.
132. *Ziani-Cherif H., Abe Y., Imachi K., Matsuda T.* // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 59. № 2. P. 386.
133. *Ullrich G., Herzog D., Liska R., Burtscher P., Moszner N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 19. P. 4948.
134. *Encinas M.V., Majmud C., Lissi E.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 9. P. 2465.
135. *Zhuo J., Sun G.* // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 112. P. 158.
136. *Crivello J.V., Sangermano M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 3. P. 343.
137. *Zhang J., Lalevée J., Zhao J., Graff B., Stenzel M.H., Xiao P.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 47. P. 7316.
138. *Geuskens G., Etoc A., Di Michele P.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 2. P. 265.
139. *Anwaruddin Q., Santappa M.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1967. V. 5. № 5. P. 361.
140. *Sautrot-Ba P., Jockusch S., Malval J.-P., Brezová V., Rivard M., Abbad-Andaloussi S., Blacha-Grzechnik A., Versace D.-L.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 4. P. 1129.

141. *Zhang J., Lalevée J., Hill N.S., Launay K., Morlet-Savary F., Graff B., Stenzel M.H., Coote M.L., Xiao P.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 20. P. 8165.

142. *Catalina F., Peinado C., Blanco M., Corrales T., Allen N.S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1825.

143. *Breloy L., Brezová V., Blacha-Grzechnik A., Presset M., Yildirim M.S., Yilmaz I., Yagci Y., Versace D.-L.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 1. P. 112.

144. *Rahal M., Graff B., Toufaily J., Hamieh T., Noirbent G., Gigmes D., Dumur F., Lalevée J.* // Molecules. 2021. V. 26. № 6. P. 1753.

145. *Abdallah M., Hijazi A., Graff B., Fouassier J.-P., Rodeghiero G., Gualandi A., Dumur F., Cozzi P.G., Lalevée J.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 7. P. 872.

146. *Abdallah M., Hijazi A., Lin J.-T., Graff B., Dumur F., Lalevée J.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 7. P. 2769.

147. *Xiao P., Wang Y., Dai M., Shi S., Wu G., Nie J.* // Polym. Eng. Sci. 2008. V. 48. № 5. P. 884.

148. *Zhu Q.Q., Schnabel W.* // Polymer. 1996. V. 37. № 18. P. 4129.

149. *Kamińska I., Ortyl J., Popielarz R.* // Polym. Test. 2015. V. 42. P. 99.

150. *Sangermano M., Razza N., Crivello J.V.* // Macromol. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 7. P. 775.

151. *Crivello J.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 23. P. 4241.

152. *Michaudel Q., Kottisch V., Fors B.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 33. P. 9670.

153. Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials / Ed. by *N.S. Allen*. New Jersey: Willey, 2010.

154. *Yagci Y.* // Macromol. Symp. 2004. V. 215. № 1. P. 267.

155. *Yilmaz G., Beyazit S., Yagci Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. № 7. P. 1591.

156. *Schroeder W.F., Asmussen S.V., Sangermano M., Vallo C.I.* // Polym. Int. 2013. V. 62. № 9. P. 1368.

157. *Shi S., Croutxé-Barghorn C., Allonas X.* // Progr. Polym. Sci. 2017. V. 65. P. 1.

158. *Sari E., Mitterbauer M., Liska R., Yagci Y.* // Progr. Org. Coat. 2019. V. 132. P. 139.

159. *Pappas S.P., Gatechair L.R., Jilek J.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 77.

160. *Yagci Y., Sangermano M., Rizza G.* // Polymer. 2008. V. 49. № 24. P. 5195.

161. *Golaz B., Michaud V., Leterrier Y., Månson J.A.E.* // Polymer. 2012. V. 53. № 10. P. 2038.

162. *Ortyl J., Topa M., Kamińska-Borek I., Popielarz R.* // Eur. Polym. J. 2019. V. 116. P. 45.

163. *Abdallah M., Hijazi A., Dumur F., Lalevée J.* // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2063.

164. *Zhang J., Wang S., Lalevée J., Morlet-Savary F., Lam E.S.-H., Graff B., Liu J., Xing F., Xiao P.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 6. P. 792.

165. *Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Pierre Fouassier J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 6. P. 2008.

166. *Lalevée J., Tehfe M.-A., Morlet-Savary F., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P.* // Progr. Org. Coat. 2011. V. 70. № 1. P. 23.

167. *Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 9. P. 3042.

168. *Abdallah M., Hijazi A., Graff B., Fouassier J.-P., Dumur F., Lalevée J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2020. V. 400. P. 112698.

169. *Pakula T., Zhang Y., Matyjaszewski K., Lee H.-I., Boerner H., Qin S., Berry G.C.* // Polymer. 2006. V. 47. № 20. P. 7198.

170. *Johnson J.A., Lu Y.Y., Burts A.O., Xia Y., Durrell A.C., Tirrell D.A., Grubbs R.H.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 24. P. 10326.

171. *Liu X., Tian Z., Chen C., Allcock H.R.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 3. P. 1417.

172. *Heinrich C.D., Thelakkat M.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 23. P. 5370.

173. *Hu Y., Li Y., Xu F.-J.* // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. № 2. P. 281.

174. *Feng C., Huang X.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 9. P. 2314.

175. *Singh B., Kumar A.* // Carbohydr. Res. 2020. V. 489. P. 107949.

176. Conjugted Polymers for Biological and Biomedical Applications / Ed. by *B. Liu*. Weinheim: Wiley, 2018.

177. *Zhang S., Tezuka Y., Zhang Z., Li N., Zhang W., Zhu X.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 6. P. 677.

178. *Feng C., Li Y., Yang D., Hu J., Zhang X., Huang X.* // Chem. Soc. Revs. 2011. V. 40. № 3. P. 1282.

179. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing / Ed. by *E. Saldivar-Guerra, E. Vivaldo-Lima*. New Jersey: Wiley, 2013.

180. *Kyomoto M., Ishihara K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 3. P. 537.

181. *Enright T.P., Hagaman D., Kokoruz M., Coleman N., Sidorenko A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2010. V. 48. № 14. P. 1616.

182. *Bhattacharya A., Misra B.* // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 8. P. 767.

183. *Ulbricht M., Yang H.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 10. P. 2622.

184. *Korolkov I.V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 205. P. 55.

185. *Zahner D., Abagat J., Svec F., Fréchet J.M.J., Levkin P.A.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 27. P. 3030.

186. *Henze M., Mädge D., Prucker O., Rühe J.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 9. P. 2929.

187. *Chu E., Sidorenko A.* // Langmuir. 2013. V. 29. № 40. P. 12585.

188. *Datta P., Genzer J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 2. P. 263.

189. *Yang W., Rånby B.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 8. P. 1557.

190. *Rånby B.* // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. № 8. P. 1229.

191. *Deng J., Wang L., Liu L., Yang W.* // Progr. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 2. P. 156.

192. *Kato K., Uchida E., Kang E.-T., Uyama Y., Ikada Y.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 2. P. 209.

193. *Zhou T., Zhu Y., Li X., Liu X., Yeung K.W., Wu S., Wang X., Cui Z., Yang X., Chud P.K.* // Progr. Mater. Sci. 2016. V. 83. P. 191.

194. *Currivan S., Jandera P.* // Chromatography. 2014. V. 1. № 1. P. 24.

195. *Ma H., Davis R.H., Bowman C.N.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 331.

196. *Stachowiak T.B., Svec F., Fréchet J.M.J.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 25. P. 5950.

197. *Yang W., Rånby B.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3308.

198. *Rånby B.* // Int. J. Adhes. Adhes. 1999. V. 19. № 5. P. 337.

199. *Yang W.T., Rånby B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 13. P. 1723.

200. *Deng J.P., Yang W.T., Rånby B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 7. P. 1522.

201. *Ma H., Davis R.H., Bowman C.N.* // Polymer. 2001. V. 42. № 20. P. 8333.

202. *Geyer F.L., Ueda E., Liebel U., Grau N., Levkin P.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 36. P. 8424.

203. *Ulbricht M., Oechel A., Lehmann C., Tomaschewski G., Hicke H.-G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 13. P. 1707.

204. *Ulbricht M.* // React. Funct. Polym. 1996. V. 31. № 2. P. 165.

205. *Kyomoto M., Moro T., Takatori Y., Kawaguchi H., Nakamura K., Ishihara K.* // Biomaterials. 2010. V. 31. № 6. P. 1017.

206. *Almasi D., Iqbal N., Sadeghi M., Sudin I., Abdul Kadir M.R., Kamarul T.* // Int. J. Biomater. 2016. V. 2016. P. 8202653.

207. *Mir A.H., Charoo M.S.* // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 561. P. 012051.

208. *Kyomoto M., Moro T., Yamane S., Hashimoto M., Takatori Y., Ishihara K.* // Biomaterials. 2013. V. 34. № 32. P. 7829.

209. *Kawasaki Y., Iwasaki Y.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2014. V. 25. № 9. P. 895.

210. *Zheng Y., Liu L., Xiao L., Zhang Q., Liu Y.* // Colloids Surf. B. 2019. V. 173. P. 591.

211. *Zheng Y., Liu L., Ma Y., Xiao L., Liu Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 31. P. 10403.

212. *Iwasaki Y., Ishihara K.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. V. 13. № 6. P. 064101.

213. *Ishihara K.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2019. V. 107. № 5. P. 933.

214. *Abe Y., Ishii K., Isoyama T., Saito I., Inoue Y., Sato M., Hara S., Hosoda K., Ariyoshi K., Nakagawa H., Ono T., Fukazawa K., Ishihara K., Imachiet K.* // 35 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)". Osaka, Japan, 2013.

215. *Ham J., Kim Y., An T., Kang S., Ha C., Wufue M., Kim Y., Jeon B., Kim S., Kim J., Choi T.H., Seo J.-H., Kim D.W., Park J.-U., Lee Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 2. № 27. P. 30198.

216. *Tateishi T., Kyomoto M., Kakinoki S., Yamaoka T., Ishihara K.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 5. P. 1342.

217. *Chouwatat P., Hirai T., Higaki K., Higaki Y., Sue H.-J., Takahara A.* // Polymer. 2017. V. 116. P. 549.

218. *Liqun Z., Irwan G.S., Kondo T., Kubota H.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 8. P. 1591.

219. *Salmi-Mani H., Terreros G., Barroca-Aubry N., Aymes-Chodur C., Regeard C., Roger P.* // Eur. Polym. Jl. 2018. V. 103. P. 51.

220. *Davis N.P., Garnett J.L., Urquhart R.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. P. 537.

221. *Geacintov N., Stannett V., Abrahamson E.W.* // Makromol. Chem. 1960. V. 36. № 1. P. 52.

222. *Zhang J., Nie J., Zhu X.* // Macromol. Rapid Commun. 2018. V. 39. № 20. P. 1800144.

223. *Zhu X., He B., Zhao C., Ma Y., Yang W.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 22. P. 5577.

224. *Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Baten'kin M.A., Polushtaytsev Y.V., Chesnokov S.A.* // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. № 4. P. 682.

225. *Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Baten'kin M.A., Chesnokov S.A.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 9. P. 1741.

226. *Tao T., Scheiner C.J., Lamkin M.* // Biochemistry. 1986. V. 25. № 23. P. 7633.

227. *Williams N., Ackerman S.H., Coleman P.S.* // Meth. Enzymol. 1986. V. 126. P. 667.

228. *Ross G.F., Smith P.M., McGregor A., Turnbull D.M., Lightowlers R.N.* // Bioconjug. Chem. 2003. V. 14. № 5. P. 962.

229. *Bechtella L., Kirschbaum C., Cosset M., Clodic G., Matheron L., Bolbach G., Sagan S., Walrant A., Sachon E.* // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 14. P. 9102.

230. *Schenderlein H., Voss A., Stark R.W., Biesalski M.* // Langmuir. 2013. V. 29. № 14. P 4525.

231. *Pérez-Perrino M., Navarro R., Prucker O., Rühe J.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 8. P. 2695.

232. *Pahnke J., Rühe J.* // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. № 15. P. 1396.

233. *Kim S.-H., Ohtsuka H., Tria M.C.R., Tanaka K., Advincula R.C., Usui H.* // Thin Solid Films. 2014. V. 554. P. 78.

234. *Prucker O., Naumann C.A., Rühe J., Knoll W., Frank C.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 38. P. 8766.

235. *Murata H., Chang B.J., Prucker O., Dahm M., Rühe J.* // Surf. Sci. 2004. V. 570. I. 1. P. 111.

236. *Schuler A.-K., Prucker O., Rühe J.* // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. № 13. P. 1457.

237. *Toomey R., Freidank D., Rühe J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 3. P. 882.

238. *Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Świderska J.* // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. № 8. P. 1446.

239. *Prucker O., Brandstetter T., Rühe J.* // Biointerphases. 2018. V. 13. № 1. P. 010801.

240. *Gao J., Huddleston N.E., White E.M., Pant J., Handa H., Locklin J.* // ACS Biomat. Sci. Eng. 2016. V. 2. № 7. P. 1169.

241. *Porosa L., Caschera A., Bedard J., Mocella A., Ronan E., Lough A.J., Wolfaardt G., Foucher D.A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 33. P. 27491.

242. *Kecici Z., Babaoglu S., Temel G.* // Prog. Org. Coat. 2018. V. 115. P. 138.

243. *Christensen S.K., Chiappelli M.C., Hayward R.C.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 12. P. 5237.

244. *Li Y., Vergaelen M., Schoolaert E., Hoogenboom R., De Clerck K.* // Eur. Polym. J. 2019. V. 112. P. 24.

245. *Rendl M., Bönisch A., Mader A., Schuh K., Prucker O., Brandstetter T., Rühe J.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 10. P. 6116.

246. *Moschallski M., Evers A., Brandstetter T., Rühe J.* // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 781. P. 72.

247. *Pidhatika B., Zhao N., Zinggeler M., Rühe J.* // J. Polym. Res. 2019. V. 26. № 3. P. 69.

248. *Lim S.M., Lee M.S., Sohn E.-H., Lee S.-G., Park I.J., Kang H.S.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 15121.

249. *Liu W., Dong Y., Zhang S., Wu Z., Chen H.* // Chem-Comm. 2019. V. 55. № 6. P. 858.

250. *Mukherjee S., Xie R., Reynolds V.G., Uchiyama T., Levi A.E., Valois E., Wang H., Chabinyc M.L., Bates C.M.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 3. P. 1090.

251. *Cheng C., Bai X., Zhang X., Li H., Huang Q., Tu Y.* // J. Polym. Res. 2015. V. 22. № 4. P. 46.

252. *Taskin O.S., Temel B.A., Tasdelen M.A., Yagci Y.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 62. P. 304.

253. *Versace D.-L., Ramier J., Babinot J., Lemechko P., Soppera O., Lalevee J., Albanese P., Renard E., Langlois V.* // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. № 37. P. 4834.

254. *Zunker S., Rühe J.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 5. P. 1752.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 419–426

СИНТЕЗ

УДК 541.64:532.7:546.56

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ АНИОНА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛЯ МЕДИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ В РАСТВОРЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2021 г. Г. Ю. Остаева[a,*], В. В. Грушина[a], Е. А. Елисеева[a], И. Ю. Исаева[a], И. В. Моренко[a], А. А. Литманович[a]

[a] *Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ) 125319 Москва, Ленинградский пр., 64, Россия*

**e-mail: galinaostaeva@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.
После доработки 11.08.2021 г.
Принята к публикации 17.09.2021 г.

Получены золи меди путем химического восстановления Cu(II) из водных растворов солей в присутствии поли-N-винилпирролидона. Источниками наночастиц золя служили хлорид, сульфат, нитрат и ацетат меди. Изучено влияние типа аниона соли на поведение полимерной цепи в разбавленных водных растворах поли-N-винилпирролидона. Выявлено уменьшение дисперсии частиц меди по размерам и снижение среднего диаметра наночастиц, полученных восстановлением из солей в растворе поли-N-винилпирролидона, с уменьшением объема аниона и увеличением его силы.

DOI: 10.31857/S2308113921060206

Процесс формирования наноразмерных частиц металлов из солей при восстановлении их в разбавленных растворах полимерного стабилизатора регулируется несколькими факторами: pH среды, тип восстановителя и стабилизатора (желатин, камедь, полярный или неполярный полимер, различные гликоли и т. п.), длина полимерной цепи, концентрация веществ в растворе и их соотношение, температура, проведение процесса в инертной среде (азот, аргон) или на воздухе, выбор в качестве растворителя воды или одного из органических растворителей, а также тип прекурсора частиц. В принципе любая растворимая соль восстанавливаемого металла может служить прекурсором наночастиц. При получении золей меди чаще всего используют сульфат меди, гораздо реже хлорид [1–5]. Частицы, полученные на основе хлорида меди, отличаются меньшим средним диаметром частиц [6], в то время как из сульфатов меди при соблюдении некоторых условий удавалось получать золи даже при использовании в качестве стабилизатора низкомолекулярного ПЭГ 600 [7–9], ПАВ [10–12], желатина [13, 14], хитозана [15]. Ацетат меди представляет собой соль слабого основания и слабой кислоты. Вероятнее всего, поэтому данная соль реже прочих служит источником ионов меди. В случае с ацетатом авторы даже в качестве стандартного электродного потенциала используют $CuCH_3COO^+/Cu + CH_3COO^- =$ $= 0.285$ В вместо стандартного электродного потенциала меди [16]. Слабость этого аниона, по всей видимости, замедляет скорость протекания процесса из-за двустадийности диссоциации исходной соли, что приводит к возникновению меньшего числа центров кристаллизации, а значит, к укрупнению частиц меди [17–20]. Отдельного внимания заслуживают статьи, посвященные получению золей на основе нитрата меди. Нитрат-ион имеет склонность принимать участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в реакционной системе [21]. В связи с этим зачастую золи меди, синтезированные на основе данной соли, оказываются крайне неустойчивыми, и медь довольно быстро переходит из Cu^0 в Cu^+. Для получения наночастиц путем восстановления из нитрата меди приходится подбирать условия восстановления и выделения продукта. Так, довольно крупные структуры с размером частиц порядка 100 нм удалось получить электроосаждением из смеси воды и ацетонитрила с последующей промывкой метанолом и сушкой под вакуумом [22]. Мелкоразмерные частицы образуются в основном у тех авторов, которые проводят синтез при нагревании [23, 24], с использованием в качестве восстановителя изопропилового спирта [25, 26], этиленгликоля [27], диэтаноламина [28]. Интересно отметить, что при восстановлении частиц серебра [29–31] или никеля [32, 33] из растворов соответствующих нит-

ратов подобных проблем не возникает, и эти соли часто и успешно применяются.

Имеется информация о влиянии на формирование медьсодержащих наночастиц аниона, не входящего в состав восстанавливаемой соли. В работе [34] рассмотрено получение наночастиц меди путем восстановления ее сульфата боргидридом натрия. В качестве стабилизаторов использовали, только галогенид или тиоцианат калия. Авторы показали, что иодид ион способствует дополнительной стабилизации частиц за счет взаимодействия с ними, а способность к дополнительной стабилизации возрастает в ряду $Cl^- — Br^- — I^-$. Также существуют исследования, показывающие, что добавление сульфита натрия приводит к предотвращению процесса окисления наночастиц меди [35].

Наличие аниона в растворе также по-разному сказывается на поведении в нем полимера. Полианионы в присутствии мелких анионов должны сжиматься, поликатионы – координировать анионы на себе. Влияние аниона на поведение полимерной матрицы в средах с различной степенью ионизации необходимо рассматривать индивидуально в каждом случае.

Таким образом, хотя некоторые особенности получения металлических наночастиц широко рассмотрены по отдельности, влияние типа аниона в выбранной соли на конечный размер частиц и устойчивость золя металла до настоящего момента остается недостаточно изученным, имеющиеся сведения разрознены. Более того, основываясь на существующих исследованиях невозможно провести сравнительный анализ роли аниона в процессах формирования наноразмерных частиц металлов, поскольку реакции осуществлялись в различных условиях.

Чтобы сделать выводы о влиянии аниона на процесс формирования частиц меди в растворе полимера, необходимо проведение исследования, в рамках которого изменялся бы только тип соли меди, а все прочие потенциальные факторы влияния были бы одинаковы. В связи с этим в настоящей работе была изучена способность различных анионов восстанавливаемой соли координироваться на полимерной цепи при одинаковых прочих условиях синтеза, а также влияние данного фактора на формирование и свойства наночастиц путем оценки их стабильности и распределения частиц по размерам. В качестве прекурсоров наночастиц были выбраны хлорид, сульфат, нитрат и ацетат меди(II). Ионы меди восстанавливали хорошо растворимым в воде *трет*-бутиламин-бораном (**ТБАБ**), позволяющим проводить реакцию с приемлемой скоростью. Полимерным стабилизатором служил неионогенный полимер поли-N-винилпирролидон (**ПВП**), часто применяемый для синтеза золей металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие материалы: двухводный хлорид меди (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, пятиводный сульфат меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, трехводный нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, ацетат меди $Cu(CH_3COO)_2$ (“Реахим”), ТБАБ (98%, “Авиабор”), ПВП с $M = 36 \times 10^4$ (“Aldrich”), дважды дистиллированную воду.

Растворы солей меди с концентрацией 0.2 моль/л и ПВП с концентрацией 0.2 осново-моль/л готовили при 20°C за 1 сутки до эксперимента, раствор ТБАБ с концентрацией 0.2 моль/л – непосредственно перед употреблением.

Для получения медьсодержащих наночастиц использовали реакцию восстановления ионов меди с ТБАБ. В водный раствор, содержащий соль меди и ПВП, добавляли рассчитанное количество свежеприготовленного раствора восстановителя. Концентрация ионов меди в реакционной смеси 0.02 моль/л, соотношение компонентов [ПВП] : $[Cu^{2+}]$: [ТБАБ] = 1 : 1 : 1.5. Реакцию проводили при температуре 20 ± 0.5°C. На всех стадиях синтеза исследовали динамику изменения pH среды с помощью pH-метра “Mettler-Toledo” (Швейцария) с комбинированным электродом. Окончание реакции фиксировали по прекращению выделения газа и стабилизации pH.

Вязкость раствора полимера в присутствии различных солей меди исследовали с помощью вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0.06 см. Раствор готовили в объемном соотношении ПВП : соль меди : вода = 1 : 1 : 4, конечная концентрация ПВП в растворе составляла 0.02 осново-моль/л, соли меди – 0.02 моль/л. Вязкость растворов измеряли при 20 ± 0.5°C.

Термогравиметрический анализ образцов выполняли в атмосфере аргона на приборе “Derivatograph C” (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин.

Размер наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования проводили на приборе JEM-1011 (“Jeol”, Япония) с цифровой камерой “Gatan” (США), работающей под управлением программы “Digital micrograph” и приборе LEO 912 AB OMEGA (“Carl Zeiss”, Германия).

Образцы для ПЭМ готовили следующим образом: каплю золя наносили на покрытую формваром медную сетку, удаляли избыток жидкости фильтровальной бумагой и высушивали при комнатной температуре в течение 5–10 мин. Для построения гистограмм распределения частиц по

размерам анализировали микрофотографии и измеряли размер 200–500 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку характер протекания процесса формирования частиц меди в растворах полимеров в значительной степени обусловлен способностью полимерной цепи и растущей частицы к взаимному узнаванию (образование комплекса) [36], а с другой стороны, восстановление меди производится из солей, неизбежно наличие взаимодействия полимерной цепи не только с растущей частицей, но и с анионами соли. Это приводит, в зависимости от характера структуры полимерной цепи, силы и объема аниона, либо к условному укрупнению полимерного агрегата за счет сорбции аниона на полимере в результате локальных электростатических, кулоновских или ван-дер-ваальсовых взаимодействий, либо к сжатию полимерной цепи в результате ухудшения качества растворителя вблизи поверхности полимерного клубка, обусловленного локальным (в окружении полимерного клубка) или общим увеличением концентрации аниона в растворе. Возможность протекания подобных процессов описана в статьях [37, 38]. На примере ПВП установлен характер изменения вязкости полимера в растворах различных солей меди в сравнении с водным раствором. При одинаковых температуре и давлении, концентрации ПВП и соли меди значения вязкости ПВП различаются. Для ПВП, ПВП–$CuSO_4$, ПВП–$CuCl_2$, ПВП–$Cu(NO_3)_2$ и ПВП–$Cu(CH_3COO)_2$ удельная вязкость ПВП составляет 0.2557, 0.2210, 0.3120, 0.2730 и 0.2275 соответственно. Видно, что при введении в раствор сульфата или ацетата меди наблюдается незначительное снижение вязкости раствора, в то время как введение хлорида или нитрата меди приводит к увеличению вязкости конечного раствора. Причиной данного изменения, вероятно, является разная склонность анионов данных солей к гидратации в водных растворах. Незначительность величины отклонения вязкости в растворах солей от вязкости ПВП в воде обусловлена тем, что ПВП по своей структуре не является ионогенным. Кроме того, известно, что ПВП обладает ярко выраженными абсорбционными свойствами за счет наличия в молекуле группы –N–C=O.

Баланс взаимодействия полимерной цепи с анионами устанавливается в течение некоторого времени, на что указывает следующее наблюдение. При введении в раствор ПВП солей меди значения вязкости стабилизировались не сразу, а постепенно, снижаясь в течение некоторого времени. При измерении времени истечения воды или раствора ПВП без добавления солей такого эффекта не наблюдалось, причем всякий раз устойчивость вязкости раствора достигалась спустя 15–20 мин после смешения раствора ПВП с раствором соли (рис. 1).

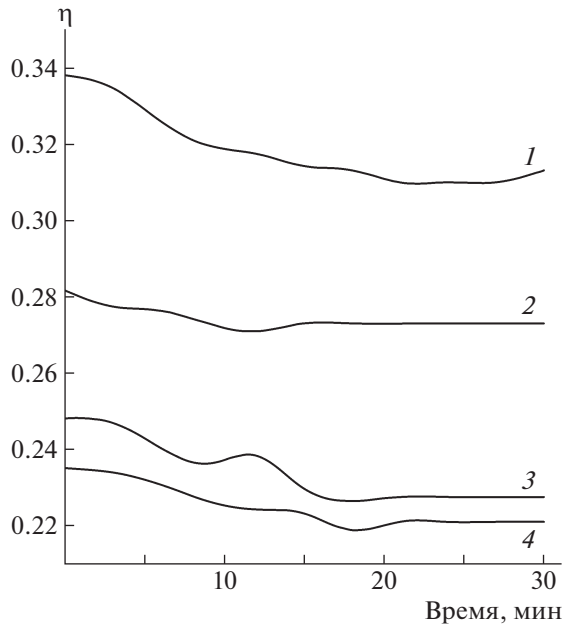


Рис. 1. Изменение вязкости ПВП в присутствии солей меди $CuCl_2$ (*1*), $Cu(NO_3)_2$ (*2*), $Cu(CH_3COO)_2$ (*3*) и $CuSO_4$ (*4*).

Данный эффект может быть обусловлен процессом ориентации заряженных частиц аниона вдоль цепи полимера. Это приводит к своего рода компоновке составляющих исследуемой смеси (в случае ацетат и сульфат ионов), что сопровождается увеличением вязкости раствора полимера, либо к сжатию цепи ПВП (в случае хлорид и нитрат ионов), и, как следствие, к снижению вязкости ПВП в солевом растворе по сравнению с раствором ПВП в воде.

Сделанные наблюдения позволяют предположить, что объемные анионы, такие как сульфат или ацетат ион создают вокруг клубка ПВП среду, которая по сравнению с водой воспринимается полимером как плохой растворитель, что вызывает сжатие цепи и, как следствие, снижение вязкости раствора по сравнению с раствором ПВП–вода. В то же время более активные и меньшие по объему ионы хлора и нитрат-ионы успешно абсорбируются на цепи ПВП, формируя вместе более объемные агрегаты, нежели исходные клубки ПВП в воде, что приводит к увеличению вязкости полимера в растворе этих солей. Активность ионов и их объем меняются в ряду $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < CH_3COO^-$, вязкость растворов ПВП уменьшается в последовательности Cl^-–NO_3^-–CH_3COO^-–SO_4^{2-}. Поскольку диссоциация на ионы в случае ацетата меди происходит не полно-

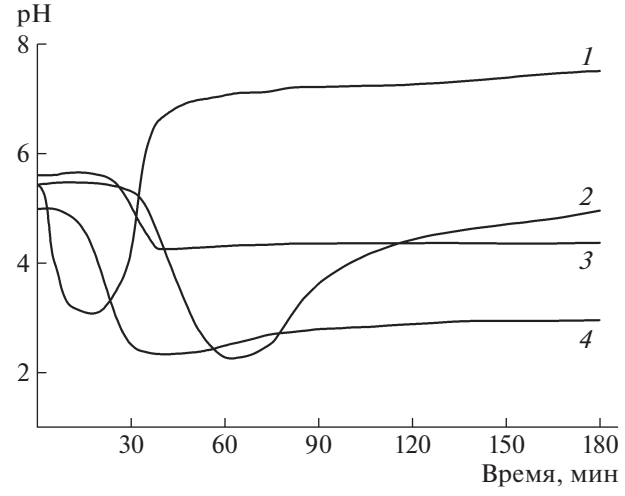


Рис. 2. Динамика изменения pH реакционной среды от продолжительности синтеза в присутствии ПВП и $CuSO_4$ (*1*), $CuCl_2$ (*2*), $Cu(CH_3COO)_2$ (*3*) и $Cu(NO_3)_2$ (*4*).

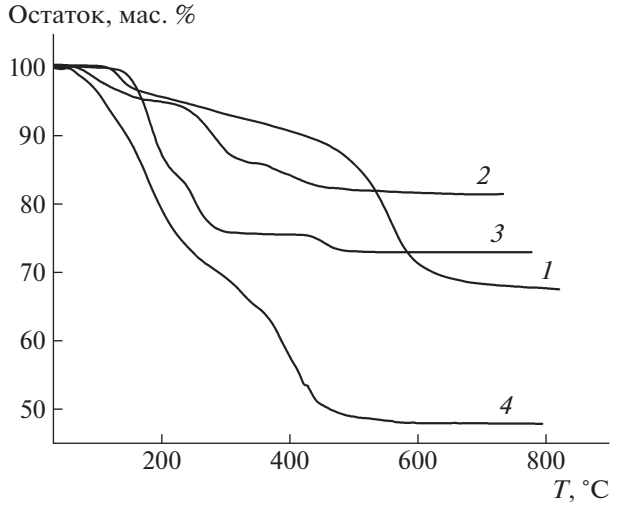


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов, полученных восстановлением ионов меди в смеси ПВП и $CuCl_2$ (*1*), $CuSO_4$ (*2*), $Cu(NO_3)_2$ (*3*), $Cu(CH_3COO)_2$ (*4*).

стью, концентрация ацетат-иона в растворе оказывается ниже теоретически возможной. Этим объясняется более высокая вязкость полимера в растворе ацетата меди, чем в растворе сульфата меди при условии сохранения одинаковых концентраций и температуры.

В ходе реакции восстановления ионов меди ТБАБ изменяется pH среды. Однако динамика изменения pH и характер продуктов реакции в присутствии различных солей меди различны. Из зависимостей pH среды от продолжительности реакции видно (рис. 2), что время пребывания реакционной системы на начальной стадии, на участках падения pH, при наиболее низком значении pH и на участке дальнейшего роста pH зависела от типа аниона соли. Продолжительность различных стадий, как и всего процесса формирования наночастиц меди, увеличивалась с уменьшением объема аниона $SO_4^{2-} < CH_3COO^- < NO_3^- < Cl^-$, т.е. с повышением вязкости системы. В растворах солей с меньшим объемом аниона полимерные цепи более развернуты, что в свою очередь обусловливает возрастание числа контактов макромолекулы с поверхностью растущих наночастиц и увеличением продолжительности стадий реакции восстановления. Аналогичную картину наблюдали при получении наночастиц Cu_2O в присутствии ПВП с разной ММ [39]. Вследствие большей вязкости полимера с более высокой ММ скорость роста частиц новой фазы снижалась. Это объяснялось как диффузионными процессами, так и изменением числа адсорбционных контактов макромолекул и частиц.

Разложение ПВП при нагревании в токе инертного газа происходит в две стадии. До 120°C уходит адсорбированная вода, а основная масса полимера разлагается в интервале температур 380–420°C. При исследовании кривых термодеструкции ПВП и наночастиц меди, сформированных в водных растворах ПВП и исследуемых солей, было отмечено смещение второго порога термодеструкции полимера в сторону меньших температур в случае более слабых ионов и сдвиг порога термодеструкции в высокотемпературную область, когда система создавалась на основе более сильного аниона (рис. 3). Таким образом, по интенсивности влияния анионов на температуру разложения ПВП их можно расположить в ряд $CH_3COO^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^-$.

Вероятно, из-за взаимодействия с наночастицами меди сегментарная подвижность полимера замедляется. Деструкция полимера смещается в сторону более высоких температур.

Подобное влияние на термоустойчивость полимера при формировании комплексов с неорганической составляющей наблюдалось и раньше [40]. При формировании комплекса ПММА и гидроксильных групп на поверхности кремниевой частицы за счет кооперативного взаимодействия и образования водородных связей наблюдалось повышение температуры разложения полимера, причем сдвиг начала термодеструкции в высокотемпературную область увеличивался пропорционально росту доли частиц SiO_2 в смеси.

При восстановлении ионов меди в присутствии ПВП цвет системы изменялся от голубого до желто-оранжевого, затем становился желто-коричневым в растворе нитрата и лилово-коричневым в растворах хлорида, ацетата или сульфата меди. Интенсивность окраски лилово-коричне-

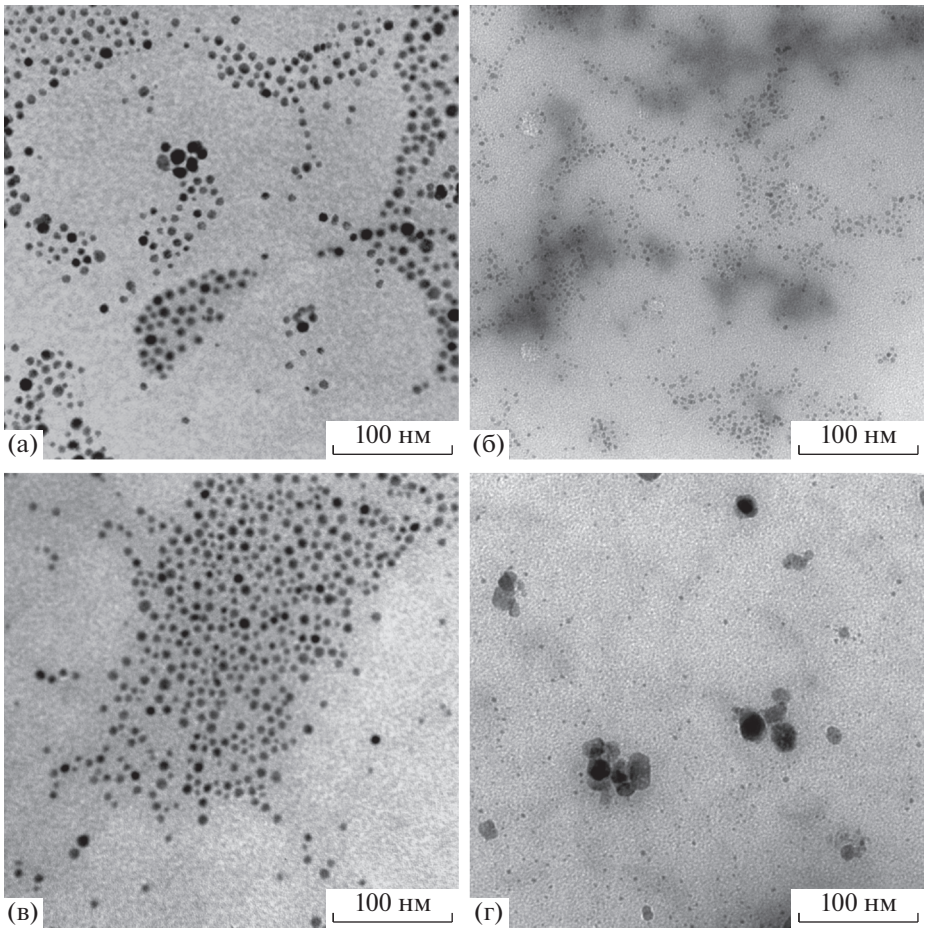


Рис. 4. Микрофотографии золей, полученных на основе $CuCl_2$ (а), $Cu(NO_3)_2$ (б), $CuSO_4$ (в) и $Cu(CH_3COO)_2$ (г).

вых золей усиливалась в ряду: CH_3COO^-–Cl^-–SO_4^{2-}.

На рис. 4 представлены микрофотографии, а на рис. 5 – гистограммы численного распределения частиц по размерам полученных золей.

Микрофотографии (рис. 4а) показывают, что полученная дисперсия содержит наночастицы $CuCl_2$ с узким распределением по размерам, порядка 2–12 нм, и средним диаметром порядка 6.5 нм (рис. 5а).

Агрегативная устойчивость золей и стойкость к окислению наночастиц меди была высокой (более 1 месяца). Золь, полученный на основе нитрата меди, был прозрачным и оказался самым неустойчивым к седиментации. Его устойчивость к окислению также низкая, о чем свидетельствует желто-коричневая окраска, характерная для систем, в которых $Cu^0 \rightarrow Cu^{+1}$ [41]. Как уже упоминалось выше, данный переход является следствием высокой окислительной способности нитрат иона, для которого реакции восстановления свойственны в широком диапазоне pH. Вероятно, часть восстановителя (ТБАБ) в данной системе расходуется на нитрат ион, и в дальнейшем для получения устойчивых частиц на основе нитрата меди будет необходимо варьировать условия синтеза. В то же время стоит отметить, что по данным электронной микроскопии (рис. 4б) дисперсия из нитрата меди представляла собой комбинацию частиц с распределением по размерам (рис. 5б) от 2 до 7 нм и средним диаметром 3 нм. Также в золе встречались агломераты порядка 300 нм.

На основе сульфата меди были получены темные лилово-коричневые непрозрачные золи. Отсутствие прозрачности указывает на укрупнение частиц по сравнению с ранее описанными золями. На микрофотографии (рис. 4в) видны наночастицы, средний диаметр которых составляет 7 нм, а распределение по размерам колеблется в пределах от 2 до 14 нм (рис. 5в). Золи, полученные из сульфата меди, были устойчивы и не окислялись более одного месяца.

Золь на основе ацетат меди имел светлую лилово-коричневую окраску и был непрозрачным. Верхняя граница золя ниже, чем у остальных образцов, что указывает на наличие процессов перегруппировки частиц меди в матрице ПВП, их

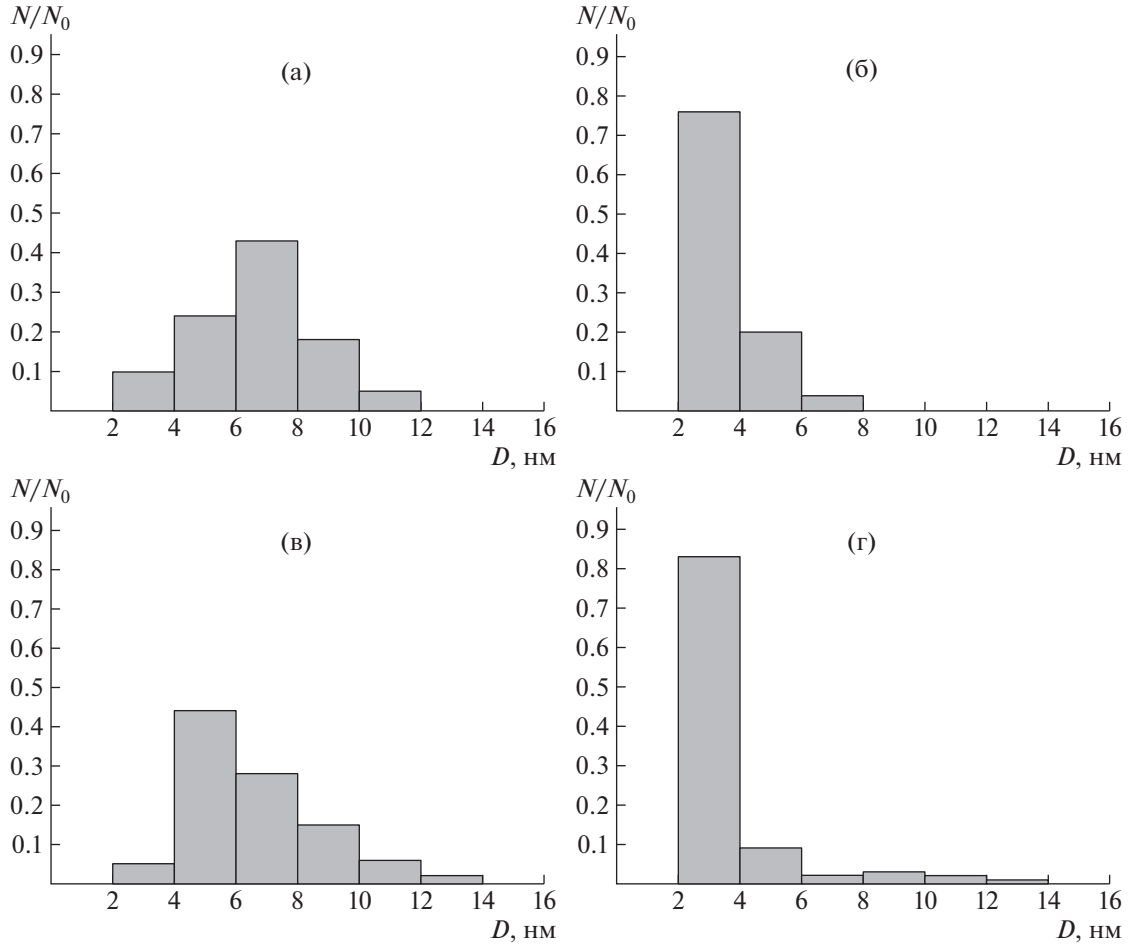


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам золей, полученных на основе $CuCl_2$ (а), $Cu(NO_3)_2$ (б), $CuSO_4$ (в), $Cu(CH_3COO)_2$ (г).

укрупнение и формирование агломератов. Результаты электронной микроскопии (рис. 4г) показывают, что полученная дисперсия в основном состояла из частиц диаметром порядка 3 нм, в то время как распределение по размерам колебалось от 2 до 16 нм (рис. 5г). Кроме того, на фотографиях видны агломераты частиц 22–36 нм. Золи на основе ацетата меди были устойчивы в течение трех недель.

По результатам электронной микроскопии можно сделать вывод, что при одинаковых средних диаметрах дисперсия частиц по размерам изменяется в ряду $Cl^- < NO_3^- < CH_3COO^- < SO_4^{2-}$. Данное наблюдение может быть объяснено тем, что в присутствии более сильных анионов, таких как хлор и нитрат ионы, взаимное узнавание между цепью ПВП и отрицательно заряженной поверхностью частицы происходит на более ранней стадии роста последней и приводит к формированию более прочного комплекса полимер–частица. В случае более крупных анионов, когда полимерная цепь сильнее “скомкана”, комплекс не такой устойчивый, и взаимное узнавание происходит на более поздних стадиях. В результате увеличивается разброс частиц по размерам (как в случае с золями, полученными на основе ацетата и сульфата меди). Кроме того, в наименее вязкой системе – на основе сульфата меди, это приводит к увеличению среднего диаметра частиц. Возможность получения большой доли частиц со средним диаметром порядка 2 нм на основе ацетата меди также можно объяснить меньшим количеством свободных ионов меди, обусловленным спецификой диссоциации соли на ионы и снижением скорости роста частиц наравне с увеличением количества центров кристаллизации в данной системе. В случае ацетат иона и ранее отмечалось свойство этого аниона влиять на структуру синтезируемых медных частиц. Так, в статье [42] авторы, получая медные покрытия методом лазерно-индуцированного осаждения меди из водных растворов медных солей, отмечают, что структуры, образующиеся на основе сульфата меди, отличаются неоднородной морфологией. При

использовании хлорида меди образуются агрегаты с более однородной морфологией и лучшей проводящей способностью. Наиболее однородную структуру (непрерывную, единообразную по морфологии) удалось получить на основе ацетата меди, причем ширина этих осаждений оказалась наименьшей, а использование сульфата и хлорида меди способствовало увеличению толщины слоя осаждаемого элемента. Кроме того, авторы отмечают невозможность применения нитрата меди для синтеза медных структур методом лазерно-индуцированного осаждения: в большинстве опытов не удалось получить металлические структуры. Сильное влияние типа аниона соли на ширину осаждаемой структуры авторы связывают с различными величинами перенапряжения при восстановлении меди в исследуемых растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа дополняет и развивает представления о формировании малых частиц с узким распределением по размерам при восстановлении металлов в полимерных растворах. Результаты подтверждают необходимость установления характера взаимодействия между компонентами системы.

Было проведено сравнительное исследование влияния природы аниона восстанавливаемой соли на процесс формирования наночастиц меди в присутствии полимерного протектора при одинаковых прочих условиях. Установлено, что при синтезе наночастиц необходимо учитывать способность аниона влиять на поведение полимера в растворе. Показано, что вязкость ПВП в присутствии различных анионов снижается с увеличением объема аниона и с уменьшением его активности в ряду $Cl^- < NO^{3-} < CH_3COO^- < SO_4^{2-}$, что обусловлено взаимодействием полимерной цепи с анионами. Дисперсия частиц по размерам изменяется в ряду $Cl^- – NO^{3-} – SO_4^{2-} – CH_3COO^-$, что связано с влиянием аниона на степень набухания полимера в растворе и его способность к узнаванию растущей частицы меди на более ранней стадии. Отмечено изменение температуры разложения ПВП в присутствии различных анионов: $CH_3COO^- < SO_4^{2-} <$ ПВП$< NO_3^- < Cl^-$.

Из полученных результатов следует, что в зависимости от конкретных целей при выборе соли-прекурсора необходимо иметь в виду особенности формирования и свойства образующихся медьсодержащих наночастиц. Несмотря на привлекательность наночастиц меди, полученных из нитрата (минимальный диаметр и узкое распределение по размерам), следует учитывать их быстрое окисление. Наночастицы на основе ацетата меди обладают наибольшей дисперсностью. Часто используемый сульфат меди может оказаться неприемлемым для получения наночастиц, предназначенных для использования, например, в каталитических системах, из-за вероятности присутствия следов серы (отравление катализатора). Наночастицы, полученные восстановлением хлорида меди, характеризуются малым диаметром, узким распределением по размерам, хорошей устойчивостью к агрегации и окислению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (тема № FS-FM-2020-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г.* // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 4. С. 14.
2. *Litmanovich O.E., Marmuzov G.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A., Bogdanov A.G., Papisov I.M.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 3. P. 287.
3. *Litmanovich O.E., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A., Papisov I.M.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 8. P. 813.
4. *Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Morenko I.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 254.
5. *Sharma P., Goyal D., Chudasama B.* // Colloid J. 2021. V. 83. № 3. P. 365.
6. *Dadgostar N., Ferdous S., Henneken D.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 1. P. 45.
7. *Авчинникова Е.А., Воробьева С.А.* // Вестн. БГУ. 2013. Сер. 2. № 3. С. 12.
8. *Cheng X., Zhang X., Yin H., Wang A., Y. Xu.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 5. P. 2727.
9. *Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Selishcheva E.D., Arbuzov D.E.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 86.
10. *Eliseeva E.A., Litmanovich E.A., Ostaeva G.Yu., Chernikova E.V., Papisov I.M.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 6. P. 763.
11. *Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Туратбек К.Н.* // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2017. № 2. С. 34.
12. *Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Насирдинова Г.К.* // Проблемы современной науки и образования. 2016. № 6 (48). С. 28.
13. *Musa A., Ahmad M.B., Hussein M.Z., Saiman, M.I., Sani H.A.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. 11:438.
14. *Воробьев С.А., Сайкова С.В., Каримов Е.Э.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1901.
15. *Holubnycha V.M., Trofimenko Y.V., Kalinkevych O.V., Kornienko V.V., Sklyar A.M.* // Biomed. Biosocial Anthropology. 2016. № 26. P. 74.
16. *Сименюк Г.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН, 2005.

17. *Эфендиева Э.Г., Гаджиева Н.Н., Ильяслы Т.М., Аббасова Р.Ф., Яхьяев Ф.Ф.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 3. С. 408.

18. *Huang H.H., Yan F.Q., Kek F.M., Chew C.H. Xu., Ji G.Q., Oh P.S., Tang S.H.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 2. P. 172.

19. *Tokarek K., Hueso J.L., Kustrowski P., Stocheel G., Kyziot A.* // Eur. J. Inorgan. Chem. 2013. V. 2013. № 28. P. 4940.

20. *Solanki J.N., Sengupta R., Murthy Z.V.P.* // Solid State Sci. 2010. V. 12. № 9. P. 1560.

21. *Иванова Т.Е., Муслимова А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 3. С. 54.

22. *Abduiia-Al-Mamun M., Kusumoto Y., Muruganandham M.* // Mater. Lett. 2009. V. 63. № 23. P. 2007.

23. *Valodkar M., Jadeja R.N., Thounaojam M.C., Devkar R.V., Thakore S.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 128. P. 83.

24. *Diaz-Visurraga J., Daza C., Pozo C., Becerra A., Plessing von C., Garcia A.* // Int. J. Nanomedicine. 2012. V. 128. P. 3597.

25. *Athawale A.A., Katre P.P., Kuma M., Majumdra M.B.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. P. 507.

26. *Kanhed P., Birla S., Gaikwad S., Gade A., Seabra A.B., Rubilar O., Duran N., Rai M.* // Mater. Lett. 2014. V. 115. P. 13.

27. *Meshesha B.T., Barrabes N., Madina F., Sueiras J.E.* / Proc. 1 WSEAS International Conference on Nanotechnology. Cambridge, 2009. P. 87.

28. *Wen Y., Huang W., Wang B., Fan. J., Gao Z., Yin L.* // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. P. 619.

29. *Уточкин С.Д., Шерстнева Т.А., Королёва М.Ю.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 7 (112). С. 122.

30. *Кудряшов М.А., Машин А.И., Нежданов А.В., Логунов А.А., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А.* // Журн. техн. физики. 2016. Т. 86. № 11. С. 80.

31. *Янилкин В.В., Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Настапова Н.В., Осин Ю.Н.* // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 46. № 4. С. 128.

32. *Синютич Ю.В., Игнатович Ж.В., Королева Е.В., Еремин А.Н., Агабеков В.Е.* // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2017. № 1. С. 14.

33. *Chandra S., Kumar A., Tomar P.K.* // J. Saudi Chem. Soc. 2014. V. 18. № 5. P. 437.

34. *Kapoor S., Joshi R., Mukherjee T.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 354. P. 443.

35. *Prucek R., Kvítek L., Panáček A., Vančurová L., Soukupová J., Jančík D., Zbořil R.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 44. P. 8463.

36. *Litmanovich O.E., Litmanovich A.A.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 4. P. 442.

37. *Tom A.M., Vemparala S., Rajesh R., Brilliantov N.V.* // Soft Matter. 2017. V. 13. № 9. P. 1862.

38. *Brilliantov N.V., Kuznetsov D.V., Klein R.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 7. P. 1433.

39. *Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Grushina V.V., Stuzhuk A.N., Odinokova I.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 455.

40. *Papisov I.M., Grushina V.V., Vygodskii Ya.S., Sapozhnikov D.A., Gritskova I.A.* // Polymer Science B. 2008. V. 50. № 3–4. P. 61.

41. *Papisov I.M., Isaeva I.Yu., Ostaeva G.Yu., Eliseeva E.A., Papisova A.I., Kozlovskii V.F.* // Colloid J. 2015. V. 77. № 6. P. 780.

42. *Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Лесик М.А., Маньшина А.А.* // Вестн. СПбГУ. 2010. Сер. 4. № 4. С. 35.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 427–436

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И 4'-ГИДРОКСИБИФЕНИЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

© 2021 г. П. А. Михайлов[a,*], А. Г. Калита[b], К. В. Зуев[a], Д. В. Крамарев[a], О. Б. Ушакова[b], В. Г. Куличихин[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

[b] *МИРЭА – Российский технологический университет 119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия*

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

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.
После доработки 22.07.2021 г.
Принята к публикации 05.08.2021 г.

Получена серия новых сополиэфиров полиэтилентерефталата и 4'-гидроксибифенил-4-карбоновой кислоты путем переэтерификации в расплаве полиэтилентерефталата 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновой кислотой. Методами ИК-фурье- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии установлен химический состав и оценена степень композиционной однородности сополиэфиров, согласно которой можно полагать отсутствие в макромолекулах блочных последовательностей. Методами ДСК и ТГА проанализировано влияние композиционного состава на температуру плавления и стеклования сополиэфиров и их термостабильность. Вискозиметрией разбавленных растворов сополиэфиров в дихлоруксусной кислоте определены показатели характеристической вязкости и константы Хаггинса.

DOI: 10.31857/S2308113921060176

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилентерефтат – крупнотоннажный полимер с великолепными характеристиками, используемый в ряде областей для получения волокон, пленок и объемных изделий [1]. Однако, при наличии неоспоримых достоинств, широкое применение данного полимера ограничено такими недостатками, как низкая температура стеклования и высокая скорость кристаллизации [2, 3]. В связи с этим, возникает задача модификации химического строения макромолекул ПЭТФ. Распространенным подходом к модификации ПЭТФ является сополимеризация либо введением иных сомономеров на стадии синтеза, либо путем внедрения новых полимерных или мономерных фрагментов в готовый полимер. Коммерчески доступный ПЭТФ, как правило, представляет собой сополимер, в котором часть терефталевой кислоты заменена на изофталевую кислоту. Такой подход позволяет снизить температуру плавления, скорость кристаллизации и степень кристалличности. Сополиэфир ПЭТФ, в котором 30–35 мол. % этиленгликоля заменены 1,4-циклогександиметанолом (**ЦГДМ**), известен как PETG [4]. Отличительными особенностями PETG можно назвать очень низкую скорость кристаллизации и пониженное влагопоглощение, позволяющие перерабатывать его без предварительной сушки.

Что касается модификации уже произведенного ПЭТФ, то примером таких процессов может быть смешение его с другими полимерами. В ряде случаев, когда второй компонент смеси является полимером с родственной химической структурой, происходит так называемое реактивное смешение. В качестве примера можно указать смеси ПЭТФ с полиэтиленнафталатом (**ПЭН**), поликарбонатом на основе бисфенола А, жидкокристаллическими полиэфирами и т.д. [2, 5–9]. Примечательно, что изначально несмешиваемые полимеры, такие как ПЭТФ и ПЭН, в результате реактивного смешения формируют единый сополимер, что неоднократно доказывалось методами спектроскопии ДСК, ИК и ЯМР.

В 1972 году F. Lynn Hamb [10] был предложен оригинальный подход для модификации ПЭТФ низкомолекулярными реагентами (эквимольная смесь диацетата бисфенола А и терефталевой кислоты) для получения новых сополиэфиров. Как и в случае реактивного смешения полиэфиров, в данном процессе происходит переэтерификация. Используя этот подход, W.J. Jackson и H.F. Kuhfuss [11, 12] представили высокопрочные

термотропные полуароматические сополиэфиры путем переэтерификации ПЭТФ 4-ацетоксибензойной кислотой. ЖК-сополиэфиры ПЭТФ и 4-гидроксибензойной кислоты производили и за рубежом, и в России под торговыми марками "X7G", "Rodrun", "СКБ-1". В отличие от термотропных, полностью ароматических аналогов, для синтеза и переработки ЖК-сополиэфиров ПЭТФ – 4-гидроксибензойной кислоты не требуется каких-либо жестких условий, поэтому их производство и переработка не сильно затратны, что является основным преимуществом [13]. Однако в последнее время от использования таких сополиэфиров отказываются в основном по причине их низкой теплостойкости, практически не зависящей от содержания 4-гидроксибензойной кислоты в сополиэфире (вплоть до 63 мол. %) [14].

Повышение теплостойкости данных полиэфиров возможно, например, при введении бифенильных звеньев в полимерную цепь. Для сополиэфиров ПЭТФ, содержащих звенья 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты или 4,4'-бифенола, наблюдается заметное увеличение температуры стеклования, а также изменение характера плавления и кристаллизации [15–18]. Кроме того, расплавы некоторых из описанных сополиэфиров демонстрируют двулучепреломление, т.е. способны к образованию ЖК-фазы.

В настоящей работе был развит способ получения сополиэфиров ПЭТФ по реакции Хэмба–Куфуса–Джексона с использованием в качестве низкомолекулярного модифицирующего реагента 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновой кислоты (**АБКК**), являющейся гомологом 4-ацетоксибензойной кислоты. В какой-то мере, данный подход можно назвать новаторским, поскольку сополиэфиры на основе 4'-гидроксибифенил-4-карбоновой кислоты (**ГБКК**) мало изучены и не производятся в промышленном масштабе. Ранее [19] методом поликонденсации в расплаве *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК были синтезированы сополиэфиры схожего строения, обладающие увеличенной теплостойкостью и способностью образовывать ЖК-фазу при температуре переработки выше 270°C. В связи с этим, сополиэфиры ПЭТФ, содержащие бифенильные мезогенные фрагменты, могут представлять интерес как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе большинство растворителей (чистота не хуже ч.д.а.) и тетра-*н*-бутоксититан были предоставлены компанией "Экос-1" (Россия), их использовали без предварительной очистки. Дихлоруксусная кислота (х.ч.) поставлена Обществом с ограниченной ответственностью "Бри" (Россия), трифторуксусная кислота (98%), хлороформ-d и ДМСО-d_6 (99.8%) – компанией "Cambridge Isotope Laboratories" (США), 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновая кислота любезно предоставлена профессором Г.Н. Кошелем (Ярославский государственный технический университет). Чистоту АБКК проверяли методами тонкослойной хроматографии ("Silufol" 254 нм) и спектроскопии ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6: ЯМР ^{1}H 300 МГц, δ 8.01 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.84–7.68 (м, 4H), 7.23 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H). Полиэтилентерефталат с добавкой 0.2% изофталевой кислоты (99.8% терефталевой кислоты) предоставлен Закрытым акционерным обществом "Завод новых полимеров "Сенеж" (Россия).

Синтез сополиэфиров проводили в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой, вводом для аргона и выводом к вакуумному насосу. Реакционную колбу с загруженным ПЭТФ и АБКК сушили в вакууме над нагревательной баней, заполненной сплавом Вуда, при температуре ~120°C, затем попеременно заполняли аргоном и откачивали (три раза). Далее колбу погружали в нагревательную баню, заполненную сплавом Вуда, предварительно нагретую до 270–280°C. В процессе нагревания в токе аргона в реакционную колбу порциями добавляли уксусный ангидрид, в не менее чем эквимольном количестве по отношению к ПЭТФ и 0.05% $Ti(OBu)_4$ по отношению к массе исходных компонентов. После получения однородного расплава реакционную смесь нагревали еще 30–40 мин для удаления уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида.

Поликонденсацию продолжали в вакууме (<1 мм рт. ст.) при перемешивании и постепенном повышении температуры до 310–320°C. После достижения требуемой вязкости реакционной массы (визуальный контроль) колбу заполняли аргоном, выгружали полимер на полиимидную пленку и охлаждали на воздухе. В табл. 1 указаны время синтеза и соотношения исходных реагентов, потребовавшихся для получения сополиэфиров К10–К60 (число в обозначении отвечает мольному содержанию ГБКК в сополимере, использованному при загрузке).

Измерение характеристической вязкости сополиэфиров осуществляли при температуре 25 ± ± 0.1°C в дихлоруксусной кислоте с помощью вискозиметра Уббелоде в соответствии с ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)).

Гомополимер ГБКК (**Б100**) получали по ранее описанной методике [20, 21]. В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой с жидкостным затвором, помещали 5 г АБКК и 25 мл дитолилметана. Колбу нагревали до 220°C в нагревательной бане, заполненной сплавом Вуда, при непрерывном барботировании аргона через реакционную смесь. Температуру в течение 1 ч

Таблица 1. Состав композиций, условия синтеза, характеристическая вязкость и константа Хаггинса сополиэфиров К10–К60

Образец	Мол. доля звеньев ГБКК, %		[η], дл/г	Константа Хаггинса	Время синтеза в вакууме, ч	Размягчение при нагревании
	начальная загрузка	спектроскопия ЯМР ^{1}H*				
ПЭТФ	–	–	0.83	0.15	–	–
К10	10	9.7	0.62	0.30	12.0	+
К15	15	13.4	0.70	0.35	7.0	+
К20	20	18.5	0.84	0.37	6.5	+
К40	40	не растворяется	–	–	3.5	–
К60	60	не растворяется	–	–	2.5	–

*По данным, полученным на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 400 МГц.

поднимали до 300–310°С и поддерживали 16 ч. После охлаждения реакционной смеси полимер промывали ацетоном в течение суток в экстракторе Сокслета и сушили на воздухе.

Спектры ЯМР ^{1}H и сополиэфиров К10–К20 регистрировали в смеси $CDCl_3 : CF_3COOH = 5 : 2$ (по объему), используя спектрометр “Avance” с рабочей частотой 700 МГц и 400 МГц (“Bruker”, Германия). Двумерные спектры ЯМР ^{1}H–ЯМР ^{1}H COSY регистрировали на спектрометре “Avance” с рабочей частотой 400 МГц. В качестве референса хим. сдвигов использовали остаточные сигнала хлороформа (7.26 мд).

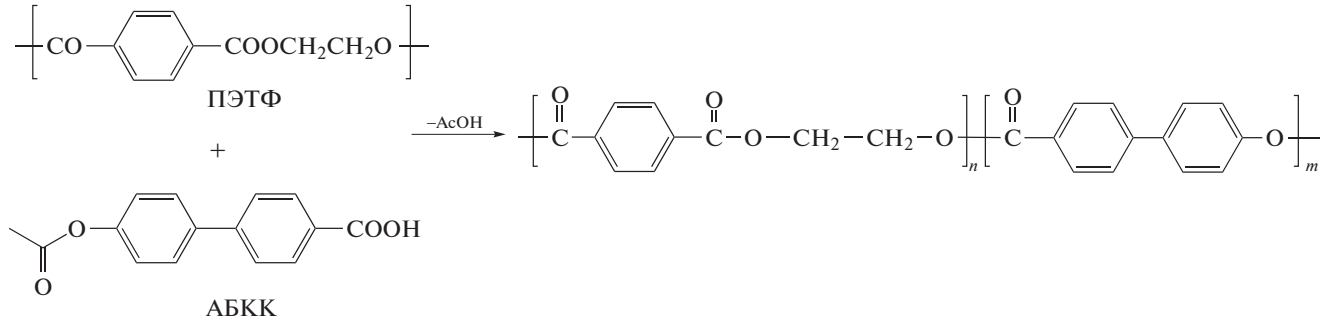
ИК-фурье-спектры регистрировали в режиме отражения (ATR) на ИК-микроскопе “HYPERION-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66 v/s фирмы “Bruker” (кристалл – Ge, сканирование 50, разрешение 2 $см^{-1}$, диапазон длины волны 4000–600 $см^{-1}$).

Тепловые эффекты плавления–кристаллизации и стеклования образцов сополиэфиров измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе MDSC-2920 (“TA Instruments”, США) в режиме двух циклов нагревания до 300°С и охлаждения до 20°С со скоростью 20 град/мин в инертной среде.

Термогравиметрический анализ выполняли по ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87) на приборе “Derivatograph-1500Q” (“MOM”, Венгрия) в воздушной среде. Масса образцов составляла 70–120 мг. Скорость нагревания – 10 град/мин, точность измерения массы – 0.1 мг, точность измерения температуры – 0.1°С. Измерения проводили в интервале температуры 25–1100°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представлена схема синтеза сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК. Механизм реакции ранее подробно был изучен в работах [22–25]:



В течение первых нескольких минут реакции происходит деполимеризация ПЭТФ, характеризующаяся резким уменьшением молекулярной массы и вязкости реакционной смеси. В дальнейшем наблюдается постепенное увеличение молекулярной массы и выделение уксусной кислоты. Основной проблемой при синтезе сополиэфиров ПЭТФ–4-гидроксибензойной кислоты методом ацидолизной переэтерификации является образование сополиэфиров с блочной структурой. Композиционная неоднородность приводит к ухудшению потребительских свойств сополиэфиров. Возможно, данная проблема связана с недостаточно глубоким ацидолизом ПЭТФ на началь-

ном этапе синтеза, поскольку, кроме ацидолиза, может активно проходить конкурирующий процесс – гомополиконденсация 4-ацетоксибензойной кислоты. Эту ситуацию ранее предлагалось решать введением дополнительного количества уксусной кислоты [24, 25] или уксусного ангидрида [26] на стадии ацидолиза.

В настоящей работе на начальном этапе синтеза сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК в реакционную смесь был добавлен уксусный ангидрид. Установлено, что АБКК обладает более низкой реакционной способностью по сравнению с 4-ацетоксибензойной кислотой. Для улучшений условий синтеза были применены катализаторы: оксид сурьмы(III) и тетрабутоксититан (**ТБТ**). Стабильных результатов удалось добиться при использовании ТБТ. Следует отметить, что ТБТ является одним из самых сильных катализаторов переэтерификации как алифатических, так и полностью ароматических полиэфиров. Однако ТБТ до сих пор ограниченно применяется для производства полиэфиров, так как приводит к их окрашиванию [3]. Поэтому полученные в данной работе сополимеры ПЭТФ–ГБКК оказались окрашенными в коричневый цвет, что для конструкционных материалов не является большим недостатком.

По описанной методике была получена серия сополиэфиров К10–К60 с различным содержанием АБКК (см. табл. 1). Так, при попытке введения 40–60 мол. % АБКК (сополиэфиры К40–К60) реакционная смесь твердеет на ранних этапах поликонденсации. Увеличение температуры до 320°С не приводило к размягчению реакционной смеси. По-видимому, высокое содержание бифенильных фрагментов в сополимерах ПЭТФ, в некоторых случаях, может повлечь образование не перерабатываемых в расплаве полимеров. Например, полиэтилен-4,4'-бибензоат плавится при температуре 340°С [11]. Даже в процессе синтеза сополиэфира с содержанием 20 мол. % ГБКК (К20) наблюдалось значительное увеличение вязкости расплава, поэтому завершающая стадия поликонденсации К20 осуществлялась без перемешивания при температуре 310–320°С.

Путем поликонденсации в среде высококипящего углеводорода (дитолилметан) в условиях непрерывного барботажа аргона также был получен гомополимер ГБКК (Б100). Данный метод часто используют для гомополиконденсации с образованием неплавких полимеров. В частности, в работах [20, 21, 27] он использовался для гомополиконденсации 4-ацетоксибензойной кислоты и АБКК. На начальном этапе гомополиконденсации АБКК инертный ароматический углеводород выступает в качестве растворителя, из которого при увеличении молекулярной массы гомополимер начинает выделяться в виде кристаллической фазы.

Для растворов сополиэфиров К10–К20 в дихлоруксусной кислоте были определены характеристическая вязкость и константа Хаггинса по ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)). Как видно из табл. 1, характеристическая вязкость сополиэфиров К10–К20 примерно соответствует характеристической вязкости промышленно производимого ПЭТФ (~0.6–0.9 дл/г). В случае сополимера К10 необходимое время поликонденсации для получения полиэфиров с приемлемой характеристической вязкостью значительно возрастало (12 ч). В работе [12] описана такая же тенденция для сополиэфиров ПЭТФ–4-гидроксибензойной кислоты с низким содержанием последнего: при одинаковой температуре и времени синтеза сополимеры с низким содержанием 4-гидроксибензойной кислоты обладали меньшей характеристической вязкостью, что объяснялось образованием этиленацетатных концевых групп, обладающих низкой реакционной способностью при поликонденсации.

Константа Хаггинса увеличивается с увеличением содержания ГБКК в сополиэфире, что свидетельствует об уменьшении сродства к растворителю сополимеров в ряду К10 > К15 > К20. Для полностью ароматических сополиэфиров на основе ГБКК также наблюдалось ухудшение сродства к растворителям с увеличением содержания ГБКК [28]. Полностью ароматические сополимеры с высоким содержанием ГБКК не растворяются даже в пентафторфеноле.

Для определения содержания остатков ГБКК и степени композиционной неоднородности полимерной цепи был использован метод ЯМР ^{1}H высокого разрешения (табл. 1; рис. 1). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H проведено на основе анализа спектров АБКК и результатов предыдущих работ [13, 29, 30]. Кроме того, был задействован и метод двумерной спектроскопии ЯМР ^{1}H–ЯМР ^{1}H COSY. Группа близко расположенных сигналов А от остатков этиленгликоля находится в области 4.8–4.9 м.д. В спектрах ЯМР ^{1}H К10–К20 интенсивность сигнала В (4.56 м.д.), соответствующего протонам метиленовой группы этиленгликоля, связанной простой эфирной связью с остатком ГБКК ($-CH_2-O-Ar$), составляет менее 1% от общей интенсивности сигналов этиленгликоля. Мольное содержание звеньев диэтиленгликоля не превышает 2% от общего числа звеньев этиленгликоля и диэтиленгликоля, что допустимо, поскольку в промышленном ПЭТФ содержится 1–4% диэтиленгликоля [30].

Сигналы от протонов остатков терефталевой кислоты и протонов в положении 3 остатков ГБКК лежат в области 8.0–8.5 м.д.

Метод двумерной спектроскопии ЯМР ^{1}H–ЯМР ^{1}H COSY (рис. 2) показал, что сигналы протонов терефталевой кислоты в последователь-

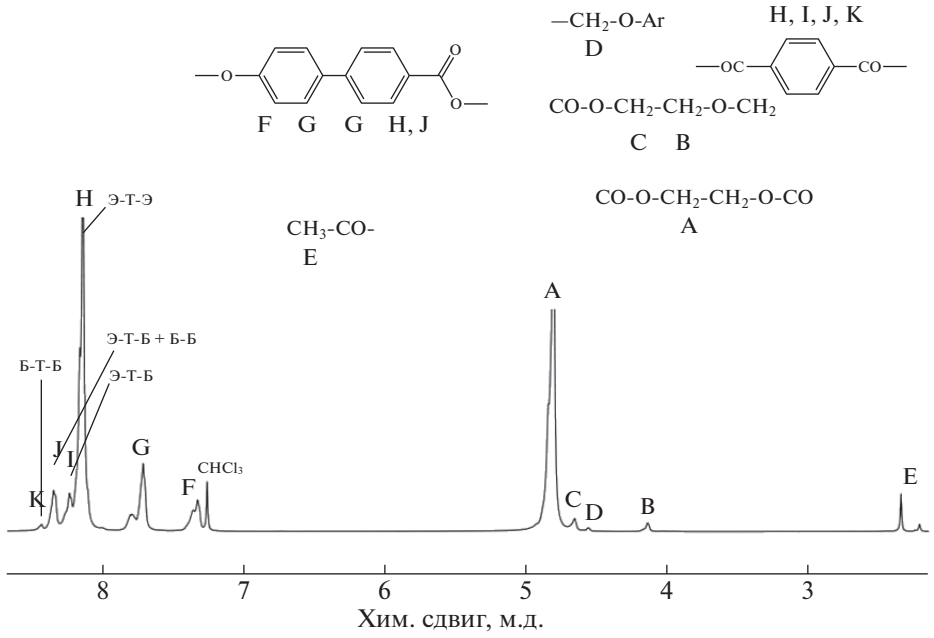


Рис. 1. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{1}H для сополимера К20.

ностях Э–Т–Б представляют собой дуплеты в областях J (8.22–8.31 м.д.) и I (8.33–8.41 м.д), которые накладываются на сигналы от остатков 4'-гидроксибифенил-4-карбоновой кислоты (**ГББК**). Синглет остатков терефталевой кислоты в диадах Б–Т–Б лежит в области 8.44–8.52 м.д. Общее мольное содержание звеньев ГББК может быть найдено, исходя из интенсивностей сигналов F и G. На основании изложенных выше результатов анализа были рассчитаны общее мольное содержание остатков ГБКК, а также распределение по триадам Б–Т–Б, Б–Т–Е в сополимерах К10–К15. Для сополимера К20 такие вычисления провести не удалось из-за уширенности сигналов. То же касается сигналов от последовательностей ГБКК–ГБКК в спектрах ЯМР, что не позволяет напрямую рассчитать их содержание. Однако их доля может быть определена как разница между общим содержанием ГБКК и содержанием ГББК в триадах Б–Т–Б и Б–Т–Э. Данные расчетов в мольных долях приведены в табл. 2. Видно, что состав сополимеров хорошо согласуется с данными по начальным загрузкам. Следует отметить, что в сополимерах имеется некоторая тенденция к образованию последовательностей ГБКК–ГБКК, поскольку их содержание для К10 составляет 59%, а для К15 – 72%, это несколько выше статистического (50%). Как уже было упомянуто, это связано с тем, что на начальной стадии синтеза происходит два конкурирующих процесса: деструкция блоков ПЭТФ при взаимодействии с АБКК и гомополиконденсация АБКК, в следствии чего могут образовываться блочные последовательности [24]. Само по себе высокое содержание диад Б–Б не свидетельствует о большом количестве длинных блоков ГБКК, а лишь увеличивает вероятность их присутствия. Для характеризации более длинных (блочных) последовательностей в полимерной цепи планируется провести анализ низкомолекулярных продуктов реакции, в частности, получаемых через несколько минут после расплавления реакционной смеси. Спектры ЯМР таких продуктов должны быть менее уширенными.

ИК-фурье-спектроскопия гомополимера Б100 (рис. 3) подтверждает его структуру. В спектре присутствуют полосы, характеризующие *n*-замещенное бензольное кольцо ($\nu_{C=C}$ – 1600, 1500; ср. δ_{CCH} – несколько расщепленных сильных полос в области 850–730 см$^{-1}$). Отсутствие выраженных полос концевых групп: ацетильной ($\nu_{C=O}$ – 1748 см$^{-1}$) и карбоксильной ($\nu_{C=O}$ – 1685 см$^{-1}$), доказывает, что Б100 является полимером, а не олигомером [20]. В спектрах сополимеров К10–К20 присутствуют полосы, характерные и для ПЭТФ, и для Б100. Положение максимума сигнала сложноэфирной связи смещается от ПЭТФ ($\nu_{C=O}$ – 1714 см$^{-1}$) к Б100 ($\nu_{C=O}$ – 1726 см$^{-1}$).

На рис. 4 представлены термограммы для второго цикла нагревания со скоростью 20 град/мин для сополимеров К10–К60, а в табл. 3 – результаты их анализа. С увеличением содержания звеньев ГБКК в сополимерах становятся менее выраженными тепловые эффекты плавления–кристаллизации ПЭТФ вплоть до их полного вырождения (для К60). Таким образом, при введении определенного количества бифенильных

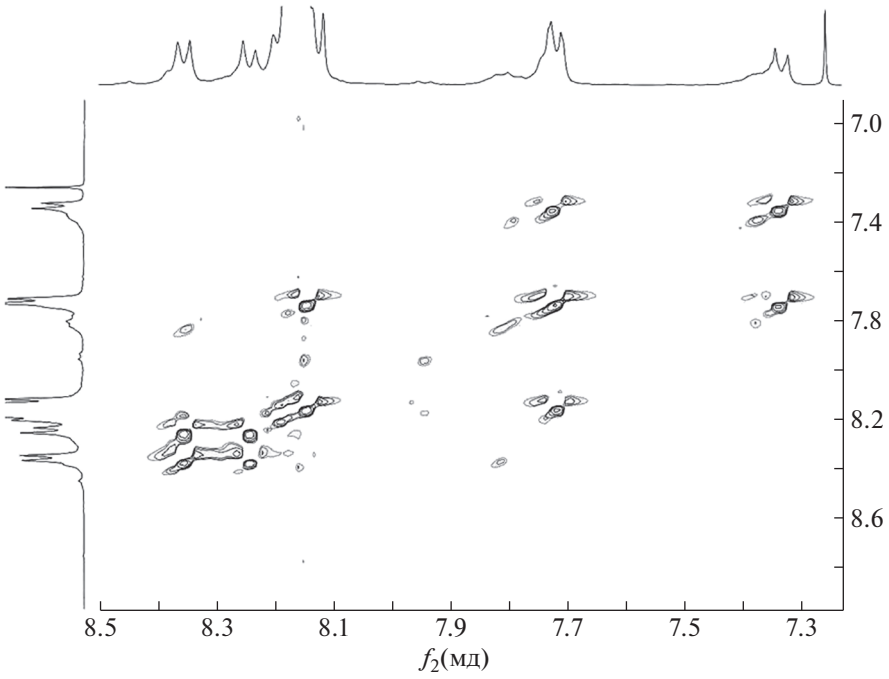


Рис. 2. Двумерный спектр ЯМР ^{1}H–^{1}H COSY сополимера K10.

фрагментов происходит аморфизация сополиэфиров в исследованном температурном диапазоне. При этом увеличивается температура стеклования T_g и снижается температура плавления T_m сополимеров или остаточного содержания ПЭТФ. Упомянутое не исключает присутствие кристаллов бифенильных последовательностей, точка плавления которых лежит выше 300°C. Аналогичные результаты описаны для сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК, полученных поликонденсацией [19]. Для образца K10 значения температуры переходов (T_g ~ 87°C, T_m ~ 246°C) сопоставимы с аналогичными для ПЭТФ с добавкой 0.2 мас. % изофталевой кислоты (T_g ~ 81°C, T_m ~ 260°C).

Увеличение температуры стеклования сополимеров ПЭТФ при введении бифенильных сомономеров было отмечено и в более ранних работах [25, 31], так же как и происходящая при этом аморфизация. Однако описываемые в данной работе сополимеры становятся аморфными (в исследованном температурном диапазоне) при достаточно высоком содержании звеньев ГБКК (свыше 40%), в то время как сополиэфиры ПЭТФ и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты, например, аморфизуются при содержании уже 10 мол. % последней [2], а для сополимеров PETG аморфизация происходит при содержании звеньев 1,3- и 1,4-циклогександиметанола ~30 мол. % [32]. Следует отметить, что сополимер K40 при температуре 222°C плавится лишь частично, поскольку полимер при этой и более высокой температуре не размягчается. По-видимому, плавится более низкомолекулярная фракция сополиэфира K40, либо фракция с меньшим содержанием ГБКК. Такое разделение на фракции с разным мономерным составом описано для сополимеров ПЭТФ – 4-гидроксибензойной кислоты [24].

В работе [16], где также были получены сополиэфиры ПЭТФ, содержащие бифенильные фрагменты (3,4'- и 4,4'-бифенилдикарбоксилаты), отмечен монотонный рост температуры стеклования сополимеров с увеличением содер-

Таблица 2. Мольные доли различных звеньев макромолекулярной цепи сополимеров K10–K20, полученные на основании анализа спектроскопии ЯМР ^{1}H

Образец	Содержание ГББК, %	Доля ГБКК в последовательностях, %		
		Б–Т–Е	Б–Т–Б	Б–Б
K10	9.7	36	5	59
K15	13.4	24	4	72
K20	18.5	–	–	–

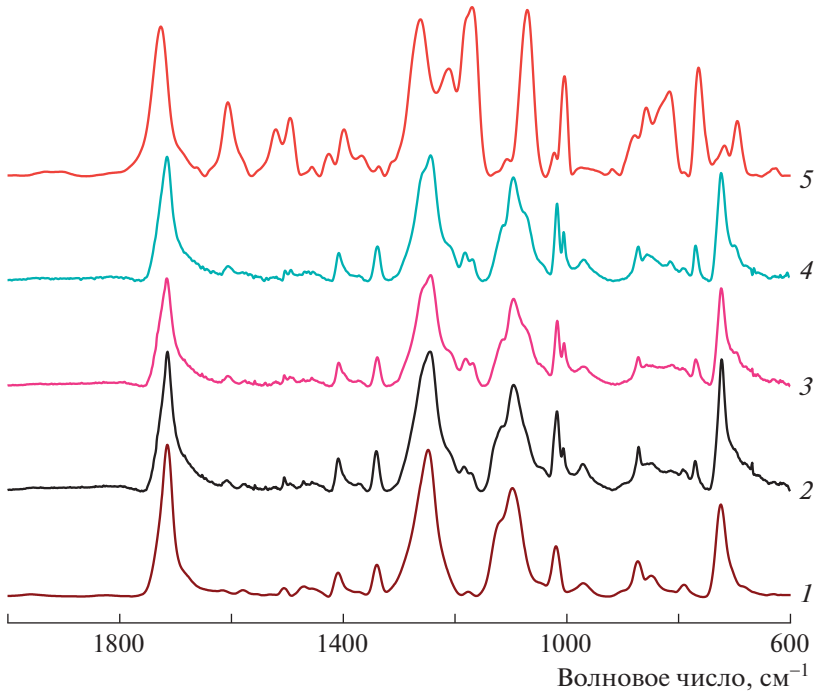


Рис. 3. ИК-фурье-спектры ПЭТФ (*1*), сополимеров К10 (*2*), К15 (*3*), К20 (*4*) и гомополимера Б100 (*5*).

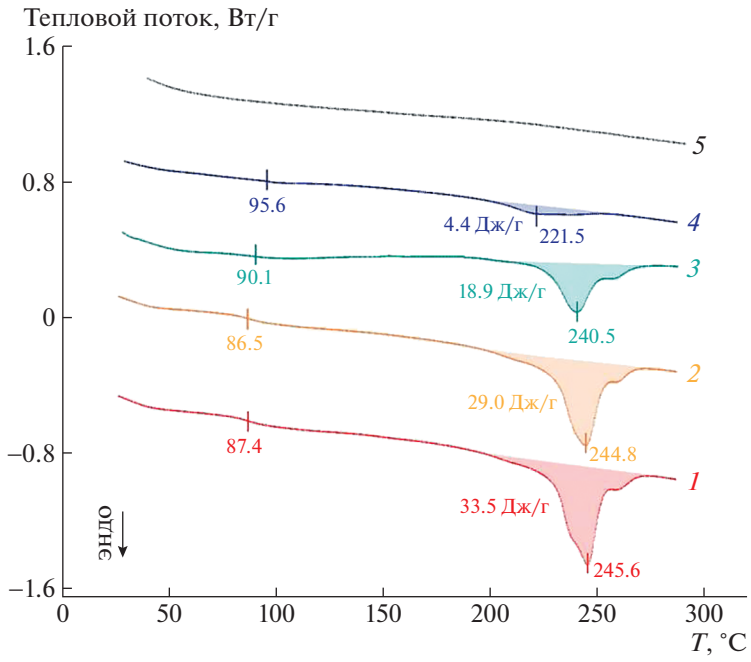


Рис. 4. Термограммы ДСК (второй цикл нагревания, 20 град/мин) для сополимеров К10 (*1*), К15 (*2*), К20 (*3*), К40 (*4*) и К60 (*5*). Указаны температурные максимумы и интегральные величины энтальпий плавления, а также значения температуры стеклования.

жания бифенилдикарбоксилатов. Интересно, что использование 4,4'-бифенилдикарбоксилата обеспечивало более значительный рост температуры стеклования (T_g ~ 110°C при содержании более 65 мол. % 4,4'-бифенилдикарбоксилата), но приводило к получению полукристаллических сополимеров с увеличенной температурой плавления (T_m ~ 280°C при 65 мол. %). Вместе с тем, сополи-

Таблица 3. Результаты анализа термограмм образцов ПЭТФ и сополимеров К10–К60

Образец	Для второго цикла нагревание–охлаждение, 20 град/мин				
	T_g, °C	T_m, °C	ΔH_m, Дж/г	T_{cr}, °C	ΔH_{cr}, Дж/г
К60	–	–	–	–	–
К40	95.6 (94.9–99.3)	221.5 (202.9–256.4)	4.4	157.7 (132.3–166.5)	4.2
К20	90.1 (87.9–93.2)	240.5 (191.8–274.2)	18.9	188.0 (165.3–200.7)	19.1
К15	86.5 (82.1–90.6)	244.8 (202.4-271.9)	29.0	192.2 (163.7–201.3)	27.4
К10	87.4 (82.5–92.4)	245.6 (201.1–274.2)	33.5	190.9 (163.0–203.9)	32.4
ПЭТФ	81.2 (78.3–78.9)	259.8 (212.4–269.3)	38.2	194.9 (216.0–153.1)	38.8

Примечание. В скобках указан диапазон температуры, в котором протекают фазовые переходы.

эфиры ПЭТФ, содержащие более 30 мол. % 3,4'-бифенилдикарбоксилата, были аморфными и имели температуру стеклования до 100°C (T_g ~ 93°C при 65 мол. %).

Авторы работы [18] получили сополимеры ПЭТФ с невысоким (до 10 мол. %) содержанием 4,4'-бифенола и также наблюдали увеличение температуры их стеклования и снижение температуры плавления. Так, для образца, содержащего 8 мол. % 4,4'-бифенола, T_g ~ 84°C и T_m ~ 247°C, что сопоставимо со значениями температуры, полученными для сополиэфира К10, содержащего 10 мол. % бифенильных звеньев.

В предыдущей работе [19] была получена серия аналогичных сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК методом сополимеризации *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК. В отличие от сополиэфиров К10–К60, сополиэфиры, описанные в работе [19], демонстрируют плавление или размягчение при соотношении терефталевая кислота : ГБКК = = 20 : 80 (%), а при одинаковом содержании ГБКК (20%) температура плавления, стеклования и энтальпия плавления сополиэфиров, полученных сополимеризацией *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК, ниже, чем для сополиэфира К20. Это объясняется значительным содержанием последовательностей мономерных звеньев с простой эфирной связью этиленгликоль–ГБКК–этиленгликоль, практически отсутствующих в сополиэфирах К10–К60, которые придают гибкость макромолекулярной цепи. Примечательно, что долю звеньев с простой эфирной связью можно легко контролировать молекулярной массой исходного реагента. Так, в случае использования *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата (мономера) образуются сополиэфиры с самым высоким содержанием простых эфирных связей, в случае задействования олигомеров ПЭТФ могут формироваться сополиэфиры с небольшим количеством простых эфирных связей, и, наконец, наиболее жесткоцепные сополиэфиры, в которых практически отсутствуют простые эфирные связи, можно получить путем переэтерификации высокомолекулярного ПЭТФ. Такой подход мог бы оказаться полезным в ряде применений.

Из данных ТГА на воздухе (рис. 5; табл. 4) видно, что введение звеньев ГБКК в ПЭТФ не приводит к существенному увеличению температуры начала разложения (5%-ной потери массы). Это несколько неожиданный результат, хотя он соответствует сополимерам ПЭТФ, в которых часть терефталевой кислоты заменена на 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту [33, 34]. Ожидалось, что введение бифенильных фрагментов должно увеличить термостабильность сополиэфиров, как это было описано, например, в работе [19]. По-видимому, активную роль в деградации ПЭТФ играет содержание диэтиленгиколевых звеньев [29, 35]. Однако, по данным спектроскопии ЯМР, в сополиэфирах К10–К20 не обнаружено большого количества таких звеньев. Скорее всего, отсутствие повышения термостабильности К10–К20 по сравнению с ПЭТФ связано с использованием высокоактивного металлического катализатора ТБТ. В отличие от катализаторов на основе трехвалентной сурьмы, металлические катализаторы могут снижать термостабильность полиэфиров [3].

Таким образом, использование метода ацидолизной переэтерификации (Хэмба–Куфуса–Джексона) для сополиэфиров ПЭТФ и гидроксибифенилкарбоновых кислот не приводит к тем же положительным результатам, что и для описанных ранее сополиэифров ПЭТФ–ГБКК, полученных поликонденсацией сомономеров [19]. Тем не менее данный метод может рассматриваться в качестве более экономичной альтернати-

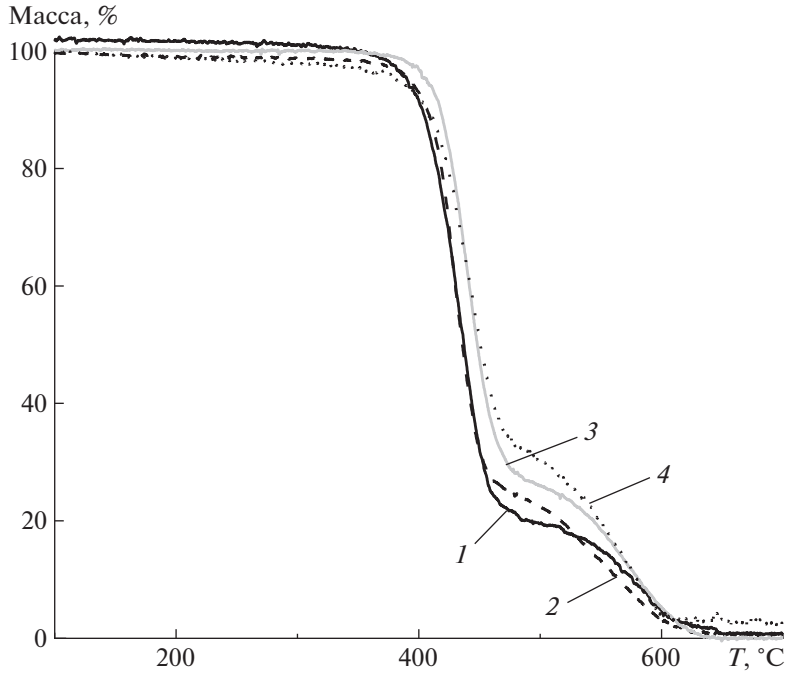


Рис. 5. Данные ТГА (на воздухе) для исходного ПЭТФ (*1*), а также сополимеров К10 (*2*), К15 (*3*) и К20 (*4*).

вы в том случае, если механические характеристики получаемых сополиэфиров будут иметь высокие значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода ацидолизной переэтерификации представлена серия сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК с достаточно высокой степенью композиционной однородности. Установлено, что АБКК обладает довольно низкой реакционной способностью в реакции ацидолизной переэтерификации, поэтому синтез был осуществлен с применением высокоактивного катализатора $Ti(OBu)_4$, что способствовало окрашиванию продуктов. Введение более 20 мол. % звеньев ГБКК в ПЭТФ приводит к получению очень вязких, трудно перерабатываемых полимеров. Для добавления большого количества ГБКК в ПЭТФ необходимо введение более гибких мономерных звеньев. По данным ДСК, в сополимерах ПЭТФ–ГБКК наблюдается заметное повышение температуры стеклования и небольшое снижение температуры плавления. Сополиэфиры с содержанием ГБКК 10–40% являются кристаллизующимися. На основании экспериментальных данных этой и предыдущей работы [19] установлено, что на термические свойства и условия переработки сополимеров ПЭТФ–ГБКК в значительной мере влияет не только соотношение исходных реагентов, но и их молекулярная масса. Так, в случае использования ПЭТФ образуются наиболее жесткоцепные и, как следствие, наиболее высокоплавкие и теплостойкие полимеры. Тем не менее использование активного катализатора, ускоряющего не только реакцию переэтерификации, но и процессы деструкции, может способствовать снижению термостойкости получаемых сополиэфиров.

Таблица 4. Результаты ТГА на воздухе образцов ПЭТФ и сополимеров К10–К20

Образец	Потеря массы		
	5%	10%	50%
К20	388	407	451
К15	407	418	448
К10	393	407	436
ПЭТФ	391	403	437

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН и гранта Российского научного фонда (РНФ 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Film Properties of Plastics and Elastomers / Ed. by *L.W. McKeen*. Elsevier Inc., 2017.
2. *Makarova V.V., Avdeev N.N., Strelets B.Kh., Smirnova N.M., Akulin Y.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 700.
3. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / Eds. by John Scheirs, Timothy E. Long. Chichester: Wiley, 2004.

4. *Шевлик Н.В., Строгонова С.С., Тычинская Л.Ю., Коваль В.Н., Щербина Л.А.* // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 35.
5. *Sanchez-Solis A., Garcia-Rejon A., Martinez-Richa A., Calderas F., Manero O.* // J. Polym. Eng. 2005. V. 25. № 6. P. 553.
6. *Al-Jabareen A., Illescas S., Maspoch M.Li., Santana O.O.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 24. P. 6623.
7. *Zahedi P., Arefazar A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 5. P. 2917.
8. *Tereshin A.K., Vasil'eva O.V., Avdeev N.N., Bondarenko G.N., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 6. P. 667.
9. *Grasser W., Schmidt H.W., Giesa R.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8517.
10. *Hamb F. Lynn* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1972. V. 10. № 11. P. 3217.
11. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 15. P. 3031.
12. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* Pat. 3804805 USA. 1974.
13. *Heifferon Katherine V., Mondschein Ryan J., Talley Samantha J., Moore Robert B., Turner S. Richard, Long Timothy E.* // Polymer. 2019. V. 163. P. 125.
14. *Meesiri W., Menczel J., Gaur U., Bernhard W.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 719.
15. *Krigbaum W.R., Asrar J., Toriumi H., Ciferri A., Preston J.* // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 109.
16. *Schiraldi D.A., Lee J.J., Gould S.A.C., Occelli M.L.* // J. Ind. Eng. Chem. 2001. V. 7. № 2. P. 67.
17. *Schiraldi D.A., Occelli M.L., Gould S.A.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 11. P. 2616.
18. *Sakaguchi Y., Okamoto M., Tanaka I.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6155.
19. *Mikhaylov P.A., Zuev K.V., Filatova M.P., Strelets B.K., Kulichikhin V.G.* // Polymers. 2021. V. 13. № 11. P. 1720.
20. *Schwarz G., Kricheldorf H.R.* // Die Makromolekulare Chemie, Rapid Comm. 1988. V. 9. № 10. P. 717.
21. *Schwarz Gert, Kricheldorf Hans R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3911.
22. *Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
23. *Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
24. *Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
25. *Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* Пат. RU2063403 Россия. 1996.
26. *Wang J., Xu H., Bai X., Hong F., Wang Y., Wang Y.* // Adv. Mater., Mechan. Ind. Eng. 2014. V. 598. P. 82.
27. *Economy J.* // *Molec*. Cryst. Liquid Cryst. Inc. Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 1.
28. *East A.J., Calundann G.W.* Pat. 4431770 USA. 1984.
29. *Romão W., Franco M.F., Corilo Y.E., Eberlin M.N., Spinacé M.A.S., De Paoli Marco-A.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 10. P. 1849.
30. *Kang T.K., Ha C.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 9. P. 1707.
31. *Volksen W., Lyerla Jr., Economy J., Dawson B.* // J. Polym. Sci. A. 1983. V. 21. № 8. P. 2249.
32. *Yuhsin T., Cheng Hsing F., Chi Yuan H., Fuu Jen T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 4. P. 2598.
33. *Sakaguchi Y.* // Polym. J. 2001. V. 33. № 9. P. 654.
34. *Sakaguchi Y., Okamoto M., Tanaka I.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6155.
35. *Lecomte H.A., Liggat J.J.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 4. P. 681.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 437–455

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.39

ТЕРПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛКИЛАКРИЛАТОВ: ВЛИЯНИЕ АЛКИЛАКРИЛАТА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. А. Ф. Ващенко[a], Р. В. Томс[b], М. С. Балашов[b], Н. Пичкунов[b], А. Ю. Гервальд[b], Н. И. Прокопов[b], Н. М. Максимов[c], А. В. Плуталова[a], Е. В. Черникова[a,d,*]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия*

[b] *МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия*

[c] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, Россия*

[d] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

*****e-mail: chernikova_elena@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.
После доработки 17.08.2021 г.
Принята к публикации 27.08.2021 г.

Полимеризацией с обратимой передачей цепи под действием несимметричного тритиокарбоната синтезированы терполимеры акрилонитрила с акриловой кислотой и алкилакрилатом; в качестве последнего использовали метил-, бутил-, 2-этилгексил- и лаурилакрилат. Молекулярную структуру терполимеров задавали путем варьирования состава мономерной смеси и способа введения акриловой кислоты и алкилакрилата в реакционную среду – единовременно или непрерывно в ходе синтеза, а молекулярную массу терполимера – концентрацией тритиокарбоната. При исследовании термического поведения синтезированных терполимеров установлено, что температурный интервал циклизации и интенсивность тепловыделения зависят от количества и мольного отношения акриловой кислоты и алкилакрилата. При мольной доле акрилонитрила ~90% природа алкилакрилата существенно не влияет на тепловой эффект циклизации нитрильных групп, однако распределение звеньев акриловой кислоты и акрилонитрила в терполимере влияет на соотношение ионного и радикального механизмов циклизации. Аналогичные эффекты наблюдаются при термообработке терполимеров на воздухе. Анализ изменения химической структуры терполимеров при термообработке в инертной атмосфере и на воздухе показывает, что увеличение длины алкильного заместителя в алкилакрилате благоприятно для повышения длины системы сопряженных связей, а влияние на нее микроструктуры цепи усиливается при переходе от метилакрилата к лаурилакрилату.

DOI: 10.31857/S2308113921060292

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия углеродные волокна находят широкое применение для создания полимерных композиционных материалов разного назначения [1–4]. Один из наиболее перспективных источников для получения углеродных волокон – сополимеры акрилонитрила [5, 6]. Наличие относительно дешевого сырья и высокие механические свойства обусловливают возросший интерес к этим сополимерам.

Углеродное волокно на основе ПАН является продуктом многостадийного процесса, включающего стадии синтеза полимера, формования волокна и его термическую обработку. Характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от способа и условий проведения каждой стадии. Например, состав сополимеров, распределение сомономеров по цепи, ширина ММР и композиционная неоднородность, которые задаются в ходе синтеза, влияют на свойства сополимеров акрилонитрила (**АН**) на стадиях формования и термообработки [7–9].

Низкотемпературная стадия термообработки, называемая термостабилизацией, приводит к формированию лестничной структуры полимера, что сопровождается интенсивным выделением тепла [10]. В инертной атмосфере протекает внутри- и межмолекулярная циклизация звеньев ПАН; на воздухе ей сопутствуют реакции окисления и дегидрирования [11]. Эти процессы жела-

тельно проводить в широком интервале температур, для чего используют мономеры с карбоксильными или амидными группами, способствующими сдвигу начала циклизации в низкотемпературную область, а также (мет)акрилатные мономеры, которые, напротив, смещают циклизацию в область высоких температур. Первый тип мономеров обеспечивает инициирование циклизации по ионному механизму [12]. Среди карбоновых кислот наибольший эффект достигается благодаря применению итаконовой и акриловой кислот и в меньшей степени метакриловой кислоты [12–15]. (Мет)акрилатные мономеры считаются инертными и не влияют на радикальный механизм циклизации [16].

Среди традиционных промышленных прекурсоров известны как бинарные сополимеры АН с акриловой кислотой (**АК**), АН с метилакрилатом (**МА**), так и тройные сополимеры АН с МА и итаконовой кислотой, а также ряд других [13, 16–21]. Однако оптимальный состав ПАН-прекурсоров и его характеристики до сих пор неизвестны, и это один из наиболее дискуссионных вопросов. Тройные сополимеры (терполимеры) удобны возможностью регулировать свойства прекурсора в широких пределах.

В настоящей работе рассматриваются терполимеры на основе АН, АК и алкилакрилатов. Основная часть литературных данных ограничивается терполимерами с метилакрилатом [17, 18, 22, 23]. Алкилакрилаты с более длинным алкильным заместителем представляют не меньший интерес, поскольку дополнительно повышают гибкость цепи и понижают температуру стеклования сополимера, что делает их перспективными в процессах формования.

Ранее мы провели сравнительное исследование бинарных сополимеров АН и АК, а также АН и алкилакрилатов и показали влияние метода синтеза (классическая или контролируемая радикальная полимеризация) и способа введения мономера в синтез (единовременно, непрерывно и полунепрерывно) на реологические и термические свойства сополимеров. Так, при близких средних составах “классических” сополимеров различие в их композиционной неоднородности приводит к непрогнозируемому изменению энергии активации циклизации, степени стабилизации и термостойкости сополимеров. Напротив, для сополимеров того же среднего состава, полученных в условиях обратимой передачей цепи (**ОПЦ**), изменение микроструктуры цепи, т.е. распределения звеньев акриловой кислоты по цепи, позволяет управлять скоростью циклизации при сохранении высокой термостойкости сополимеров. Увеличение доли АК в сополимере вызывает понижение энергии активации ионной циклизации и повышение энергии активации радикальной циклизации [24]. Рост длины алкилакрилата в бинарных сополимерах, напротив, не влияет на энергию активации радикальной циклизации [25].

В этой связи мы считаем актуальным систематическое исследование влияния длины алкильного заместителя в алкилакрилате на термические свойства терполимеров АН, АК и алкилакрилата. Не исключено, что обнаруженные закономерности позволят расширить спектр сополимеров акрилонитрила, используемых для получения волокон различного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%), метилакрилат (**МА**, 97%), *н*-бутилакрилат (БА, 99%), 2-этилгексилакрилат (**ЭГА**, 99%), лаурилакрилат (**ЛА**, 99%) и акриловую кислоту (> 99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. Лаурилакрилат (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при −3°C. Безводный персульфат калия (**ПСК**, > 98%) и ОПЦ-агент – 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат ($CN(CH_3)_2C-S-C(=S)-S-C_{12}H_{25}$, **ЦТК**, 97%) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ДМСО (99%) и ДМФА (ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед использованием перегоняли.

Для приготовления образцов растворяли ОПЦ-агент в АН из расчета 1×10^{-3} моль/л в конечной реакционной смеси, добавляли АК и алкилакрилат в заданном соотношении и готовили раствор инициатора в ДМСО из расчета 5×10^{-4} или $1 \times \times 10^{-3}$ моль/л в конечной реакционной смеси. Полученные растворы смешивали в объемном соотношении мономеров к растворителю 2 к 3 и готовые смеси разливали по ампулам, подсоединяли их к вакуумной установке и дегазировали путем четырехкратного повторения циклов заморозки–разморозки. По достижении остаточного давления 5×10^{-3} мм рт. ст. ампулы отпаивали.

Полимеризацию проводили при 80°C; по окончании полимеризации ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и при необходимости растворяли полимеризат в ДМСО. Растворы высаживали в деионизованную воду при постоянном перемешивании, выделенный полимер фильтровали и промывали водой. Затем сушили под вакуумом до постоянной массы. Конверсию образцов определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = 5 \times 10^2$)–(1×10^7)). Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с кон-

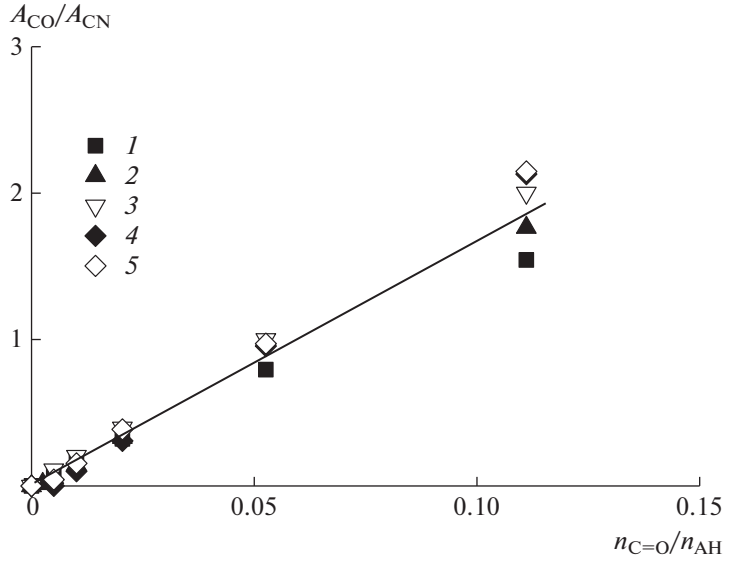


Рис. 1. Начальные участки калибровочных зависимостей смесей АН с АК (*1*), МА (*2*), БА (*3*), ЭГА (*4*) и ЛА (*5*) для определения состава сополимера методом ИК-спектроскопии.

центрацией полимера, не превышающей 1 мг/мл и не менее 0.7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для сополимеров акрилонитрила по известным коэффициентам Марка–Куна–Хаувинка ($K_{ПАН} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.75$, $K_{ПММА} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [26]).

Для исследования сополимеров готовили 4%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизонтальную подложку и испаряли растворитель при 80°C до постоянной массы. Готовые пленки снимали с подложки и нарезали квадратные образцы размером 40 × 40 мм; толщина пленки составляла 10–15 мкм.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании пленок сополимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре "Netzsch DSC 204" фирмы "Netzsch" (Германия) в атмосфере осушенного газа (воздух, аргон) при скорости потока 100 мл/мин в интервале 30–450°C со скоростью нагревания 5–20 град/мин в воздушной атмосфере и 10 град/мин в инертной атмосфере. Для проведения измерений брали приготовленную пленку массой от 4 до 6 мг, помещали в стандартный алюминиевый тигель без крышки. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Энергию активации циклизации E_a определяли по методу Киссинджера [27]

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

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

Состав пленок сополимеров ПАН изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии с помощью ИК-фурье спектрометра "Spectrum Two FT-IR Spectrometer" фирмы "Perkin Elmer" в области 4000–400 $см^{-1}$. В качестве характеристических полос использовали полосы функциональных групп: карбонильной группы акриловой кислоты и сложного эфира (1715–1728 $см^{-1}$ в зависимости от алкилакрилата) и нитрильной группы акрилонитрила (2229 $см^{-1}$). Определяли интенсивность характеристических полос поглощения и рассчитывали состав сополимера из калибровочных кривых, построенных из зависимости отношения интенсивности полос поглощения карбонильной группы к нитрильной от мольного отношения акрилового мономера к акрилонитрилу.

Поскольку разделить в ИК-спектре сигналы, отвечающие карбонильной группе сложного эфира и акриловой кислоты, не представляется возможным, определяли мольное соотношение звеньев АН к акриловым сомономерам (АК и алкилакрилат). В исследуемом интервале составов калибровочные зависимости АН/АК, АН/МА, АН/БА, АН/ЭГА и АН/ЛА близки друг другу (рис. 1), поэтому с достаточной точностью можно определять мольное соотношение звеньев АН к акриловым сомономерам.

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при циклизации, изучали методом спектроскопии ИК-НПВО. Для этого пленку образца нагревали при 250°C в аргоне в течение заданного

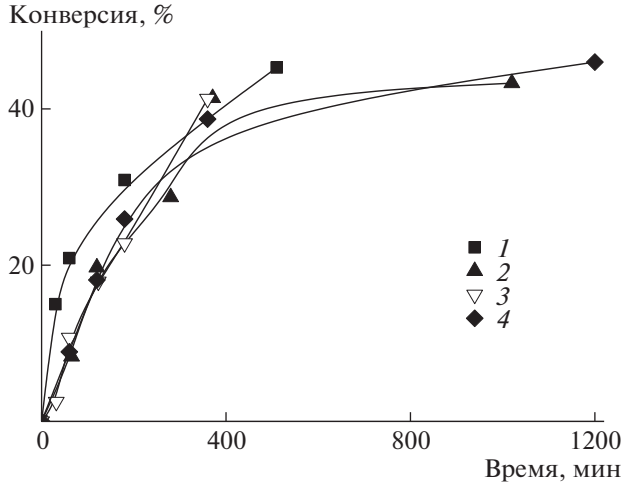


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации в системах АН–АК–алкилакрилат МА (*1*), БА (*2*), ЭГА (*3*) и ЛА (*4*) в ДМСО в присутствии ЦТК и ДАК. Здесь и на рис. 3 и 4, $T = 80°C$, массовое содержание мономеров 40%, $[ДАК]_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $[ЦТК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, АН : АК : алкилакрилат = 93 : 7 : 3.5.

времени, затем регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре в режиме НПВО (кристалл алмаз) в области от 4000 до 600 $см^{-1}$ на ИК-микроскопе “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “Perkin Elmer” с разрешением 0.5 $см^{-1}$.

Долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} [28] и степень стабилизации E_s [29] определяли по уравнениям

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

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

где $A_{2240\ см^{-1}}$ – интенсивность поглощения нитрильных –C≡N групп, $A_{1590\ см^{-1}}$ – интенсивность поглощения иминных групп –C=N–, f – отношение коэффициентов молярного поглощения, равное 0.29 [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез тройных сополимеров

Ранее нами было показано, что АН является более активным мономером в ОПЦ-сополимеризации с алкилакрилатами (МА, БА, ЭГА и ЛА) в ДМСО [25], но менее активным в ОПЦ-сополимеризации с АК [30]. В результате этого в бинарных сополимерах с алкилакрилатами мольная доля АН в сополимере практически не изменяется с ростом конверсии мономеров при содержании АН в мономерной смеси более 80 мол. %, а в сополимерах с АК она понижается при содержании АН в смеси выше 90 мол. %.

Введение в ПАН звеньев АК способствует расширению температурного интервала циклизации и понижению интенсивности тепловыделения за счет реализации дополнительного ионного механизма инициирования циклизации [31]. Алкилакрилаты выполняют функцию внутреннего пластификатора и нарушают регулярность цепи ПАН, смещая процесс циклизации в область высоких температур и также понижая интенсивность тепловыделения. Следовательно, свойства образующихся терполимеров АН можно менять в широких пределах, варьируя состав мономерной смеси.

Для синтеза тройных сополимеров использовали условия, выбранные ранее для бинарных сополимеров АН–АК [24, 30] и АН–алкилакрилат [25], и изменяли соотношение мономеров. Так, вначале при фиксированном мольном отношении АН и АК (98 : 2, 95 : 5, 93 : 7 и 90 : 10%) брали недостаток и эквимолярное отношение АК и алкилакрилата. Предварительные эксперименты показали, что для терполимеров, синтезированных на предельных конверсиях, с увеличением размера алкила в алкилакрилате ширина ММР продуктов реакции повышается от $Đ = 1.4–1.5$ для МА до $Đ = 1.6–1.7$ для ЛА. Увеличение доли алкилакрилата по отношению к АК в мономерной смеси способствует увеличению предельной конверсии на 5–10% и, как следствие, небольшому росту молекулярной массы полимера.

Для доказательства реализации ОПЦ-механизма в исследуемых системах выбрали систему с начальным мольным отношением мономеров в смеси АН : АК = 93 : 7, АК : алкилакрилат = 2 : 1 (89. 8 мол. % АН, 6.8 мол. % АК и 3.4 мол. % алкилакрилата). На рис. 2 приведены зависимости конверсии мономеров от времени при инициировании терполимеризации с помощью ДАК. Видно, что при одинаковом составе мономерной смеси природа алкилакрилата практически не влияет на кинетику сополимеризации за исключением МА (кривая *1*).

Образующиеся терполимеры характеризуются унимодальным ММР; с ростом конверсии кривые ММР сдвигаются в область высоких ММ (рис. 3). Молекулярная масса терполимеров линейно зависит от конверсии мономеров для всех исследованных систем (рис. 4а). При этом терполимеры характеризуются достаточно узким ММР: дисперсность по ММ составляет 1.2–1.4 (рис. 4б). Наблюдаемые закономерности характерны для ОПЦ-процесса.

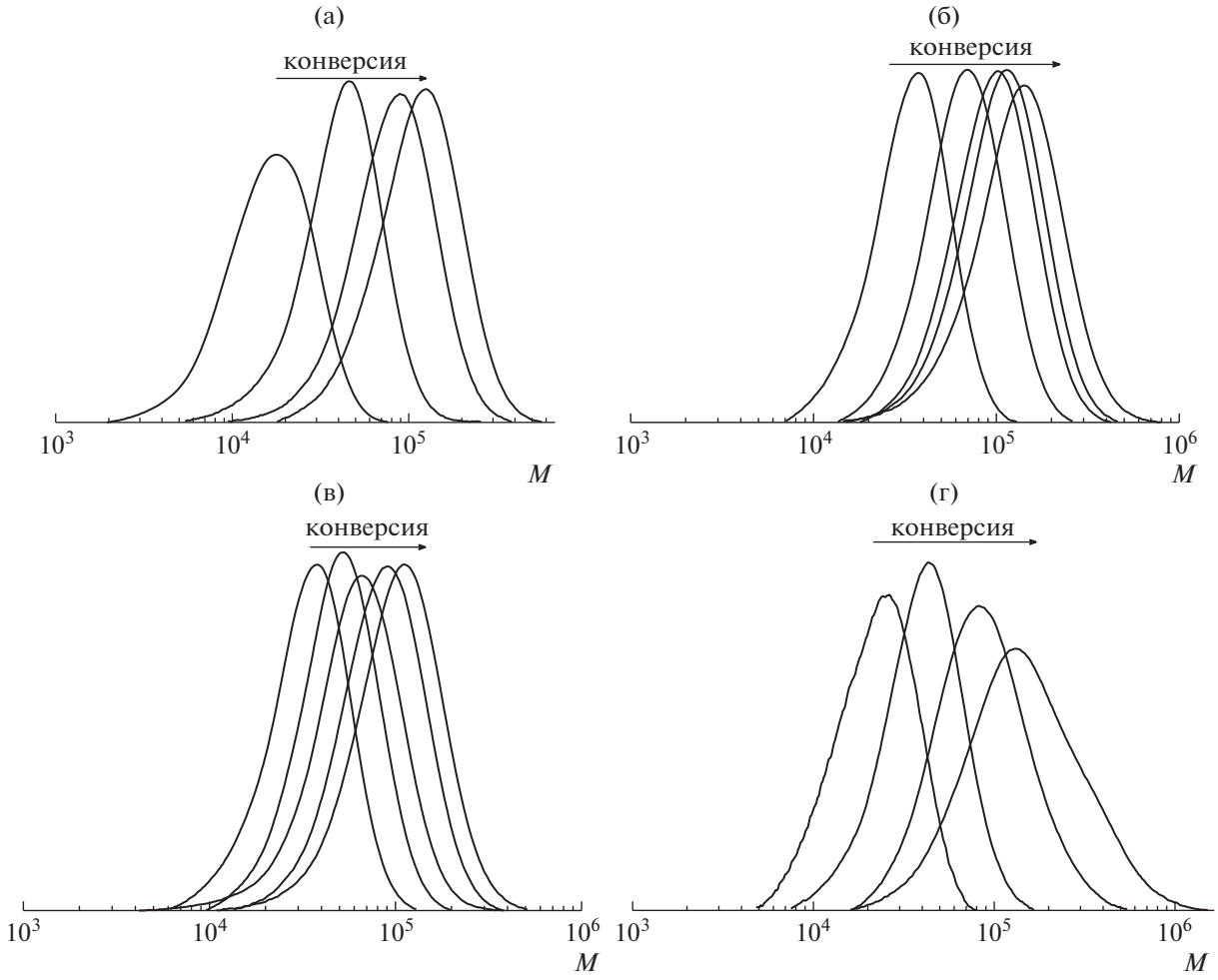


Рис. 3. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ терполимеров, образующихся при ОПЦ-сополимеризации в системе АН–АК–алкилакрилат МА (а), БА (б), ЭГА (в) и ЛА (г).

Ранее мы показали, что изменение способа введения мономеров в реакционную среду (единовременный, полунепрерывный или непрерывный) не влияет на реализацию ОПЦ-механизма [30]. Было проведено две серии экспериментов с использованием мономерной смеси следующего мольного состава АН : АК : алкилакрилат = 98 : 2 : : 10.9 (88.4 мол. % АН, 1.8 мол. % АК и 9.8 мол. % алкилакрилата): в первой мономеры вводили в полимеризацию одновременно, во второй – АК и алкилакрилат непрерывно в ходе полимеризации. Способ введения мономеров не влияет на начальную скорость ОПЦ-сополимеризации, инициированной ПСК, но приводит к небольшому изменению предельной конверсии (рис. 5).

Как видно на рис. 6, с ростом конверсии мономеров кривые ГПХ сополимеров сдвигаются в область высоких ММ. Способ введения мономеров в сополимеризацию влияет на ММР конечных продуктов полимеризации: при единовременном способе введения достигаются более высокие конверсии и как следствие более высокая ММ. Одновременно нарастание вязкости приводит к некоторому уширению ММР (табл. 1). Таким образом, как и ожидалось, ОПЦ-механизм реализуется и при изменении способа введения мономеров в синтез.

Состав терполимеров и его изменение в ходе синтеза изучены методом спектроскопии ИК-НПВО. В ИК-спектрах терполимеров присутствуют характеристические полосы поглощения АН, АК и алкилакрилатов. Валентные колебания протонов основной цепи наблюдаются в области 3000 – 2840 $см^{-1}$; колебания метиленовых групп CH_2 проявляются при 2939 ($\nu_{s\ C-H}$) и 2875 $см^{-1}$ ($\nu_{as\ C-H}$) и метиновых групп CH при ~2970 $см^{-1}$. Валентные колебания нитрильной группы АН ν_{CN} наблюдаются при 2242 $см^{-1}$, а карбонильной группы $\nu_{C=O}$ алкилакрилата – при 1728, 1725, 1726 и 1727 $см^{-1}$ для МА, БА, ЭГА и ЛА, соответственно. Деформационные колебания δ_{CHH} проявляются

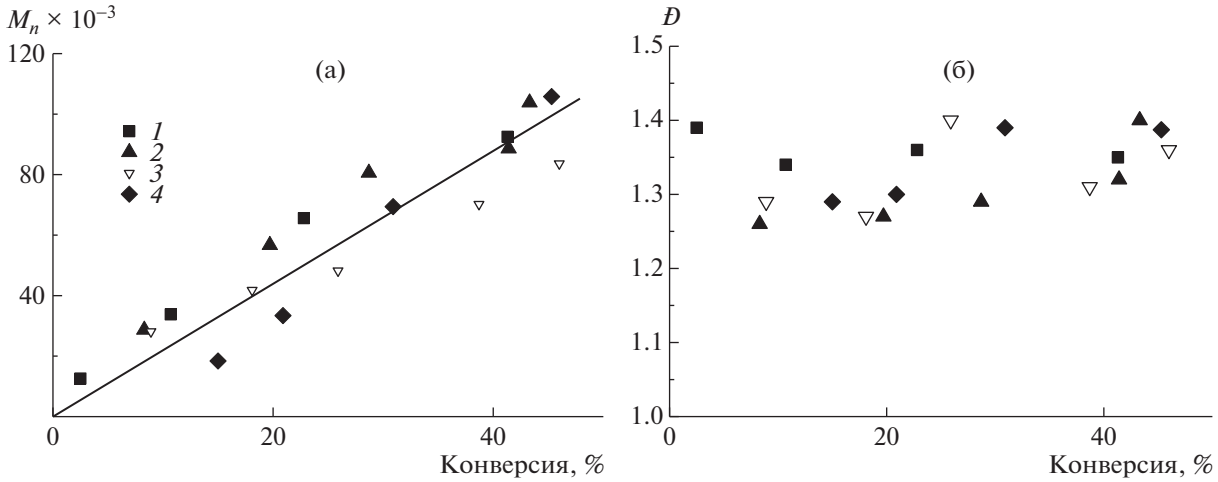


Рис. 4. Зависимость M_n (а) и дисперсности $Đ$ (б) от конверсии для терполимеров, образующихся при сополимеризации в системе АН–АК–алкилакрилат МА (*1*), БА (*2*), ЭГА (*3*) и ЛА (*4*).

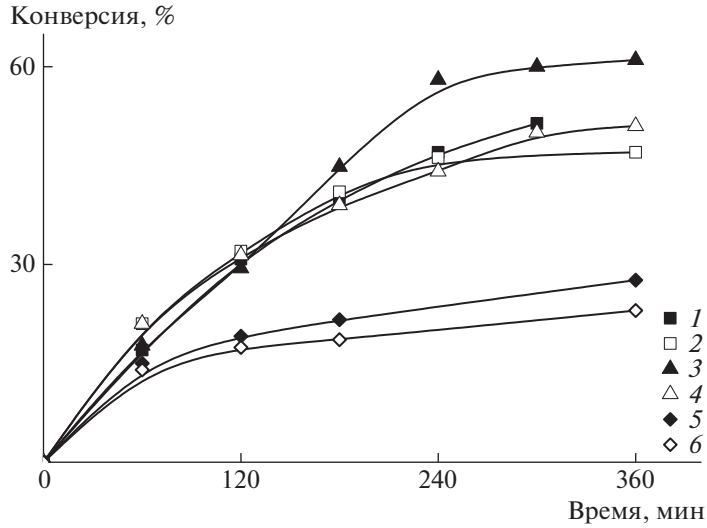


Рис. 5. Зависимость конверсии от времени в системах АН–АК–алкилакрилат МА (*1*, *2*), БА (*3*, *4*) и ЛА (*5*, *6*) в ДМСО при 55°С, в присутствии [ПСК] = [ЦТК] = 10^{-3} моль/л. АН : АК : алкилакрилат = 98 : 2 : 10.9; массовое содержание мономеров 40%; единовременное (*1*, *3*, *5*) и непрерывное (*2*, *4*, *6*) введение АК и алкилакрилата.

при 1455 и 1357 $см^{-1}$, смешанные δ_{CHH} и маятниковые γ_{CH_2} – при 1057 $см^{-1}$, слабые полосы поглощения – при 1247 и 762 $см^{-1}$ [17, 32]. Валентные колебания сложноэфирной группы наблюдаются также при 1170–1150 $см^{-1}$. В случае МА плечо в области 3000 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям СН (группы CH_3O), а полосы в области 750–960 $см^{-1}$ относятся к колебаниям метильного и метиленового заместителя сложноэфирной группы. С ростом длины алкильного заместителя повышается интенсивность полос поглощения групп CH_2 и происходит переход от общей огибающей к расщеплению на отдельные полосы.

Колебания групп ОН карбоксильной группы и связанной воды проявляются в виде широкой полосы в области 3000–3500 $см^{-1}$. Полоса, отвечающая карбоксильной группе АК, наблюдается в виде плеча при ~1710 $см^{-1}$, интенсивность которого возрастает с увеличением доли АК в мономерной смеси.

На рис. 7а видно, что для терполимеров, синтезированных из смеси с мольным отношением компонентов АН : АК : алкилакрилат, равным 93 : 7 : 3.5, и содержащих МА, БА и ЭГА, доля АН в терполимере не изменяется в ходе сополимеризации. В случае терполимера, содержащего ЛА,

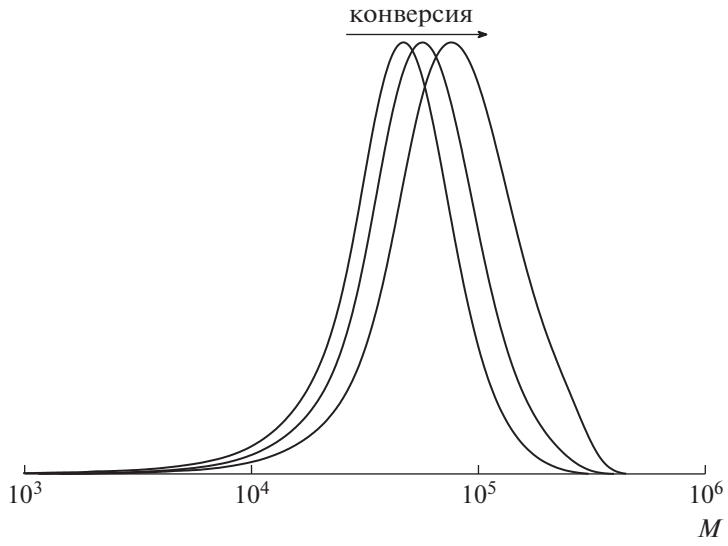


Рис. 6. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ терполимеров АН–АК–БА, полученных при непрерывном введении АК и БА в сополимеризацию на разных конверсиях под действием ЦТК и ПСК.

доля АН в терполимере растет и на конверсии выше 40% сравнивается со значением для терполимеров с другими алкилакрилатами. Для терполимеров с мольным отношением компонентов АН : : АК : алкилакрилат = 98 : 2 : 10.9 доля АН в терполимере постоянна до конверсии ~40%, после чего содержание АН в терполимере постепенно понижается.

Таким образом, синтезированные на высоких конверсиях терполимеры характеризуются близким содержанием АН, но разным соотношением АК и алкилакрилата.

Термическое поведение терполимеров акрилонитрила

Реакции циклизации, протекающие в инертной атмосфере. На рис. 8 приведены термограммы сополимеров АН, АК и МА разного состава, зарегистрированные в инертной атмосфере. Видно, что при низком содержании АК в сополимере (АН : : АК = 98 : 2) на термограммах наблюдается один пик, который отвечает протеканию циклизации АН по радикальному механизму.

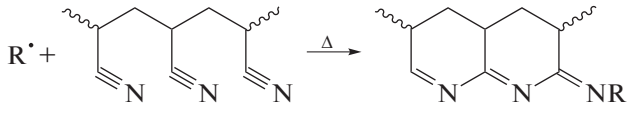


Таблица 1. Характеристики терполимеров АН, АК и алкилакрилат, синтезированных под действием ЦТК из мономерной смеси, содержащей АН : АК : алкилакрилат = 98 : 2 : 10.9

Алкилакрилат	Способ введения мономеров	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$Đ$
МА	Единовременно	52	53.3	1.66
	Непрерывно	47	49.9	1.53
БА	Единовременно	61	60.6	1.70
	Непрерывно	51	53.2	1.60
ЛА	Единовременно	50	44.7	1.65
	Непрерывно	45	38.5	1.72

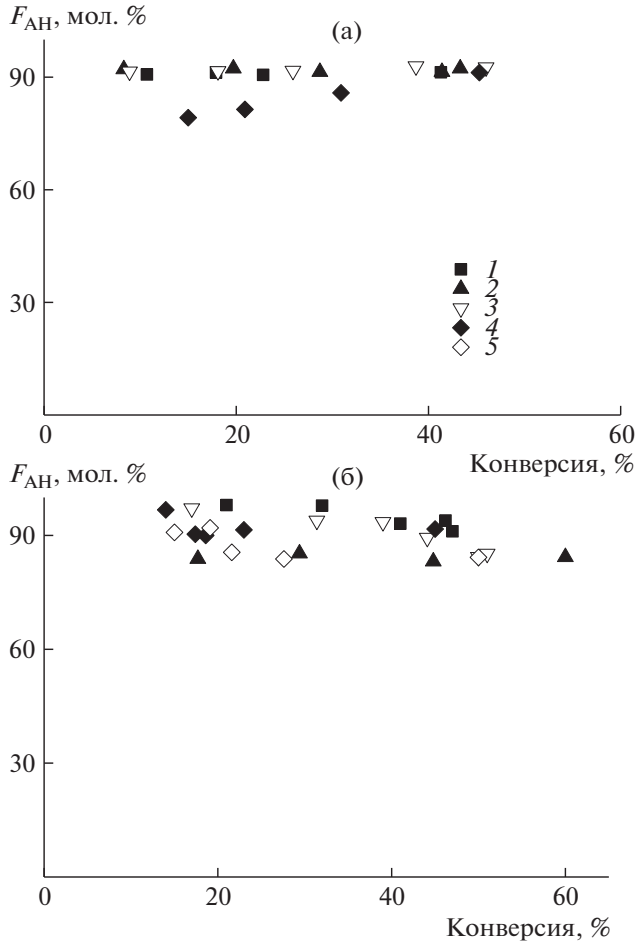
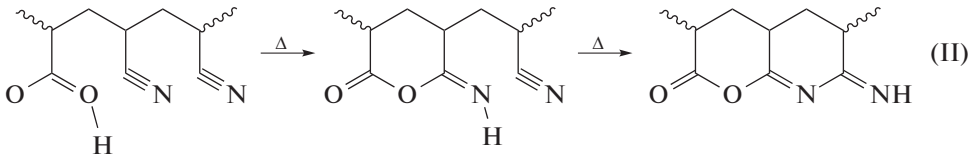
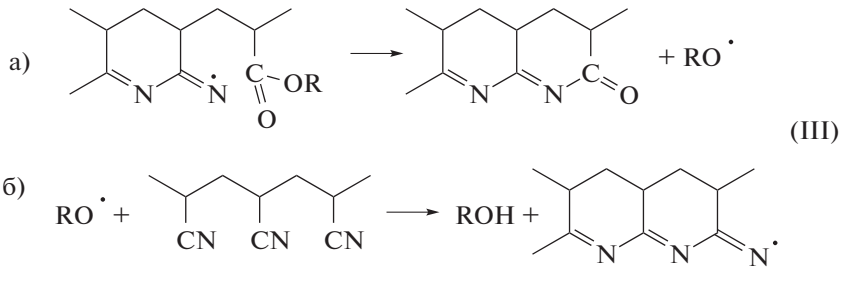


Рис. 7. Конверсионная зависимость состава терполимеров АН–АК–алкилакрилат при мольном отношении мономеров в мономерной смеси АН : АК : алкилакрилат = 93 : 7 : 3.5 (а) и 98 : 2 : 10.9 (б). а: МА (*1*), БА (*2*), ЭГА (*3*) и ЛА (*4*); б: МА (*1*), БА (*2*, *3*) и ЛА (*4*, *5*); единовременное (*1*, *2*, *4*) и непрерывное (*3*, *5*) введение мономеров.

При увеличении доли АК в сополимере (АН : : АК = 93 : 7 и выше) на термограммах появляется второй пик, связанный с низкотемпературной циклизацией АН по ионному механизму:



Звенья алкилакрилата, в данном случае МА, нарушают развитие лестничной структуры вследствие участия в реакции передачи цепи:



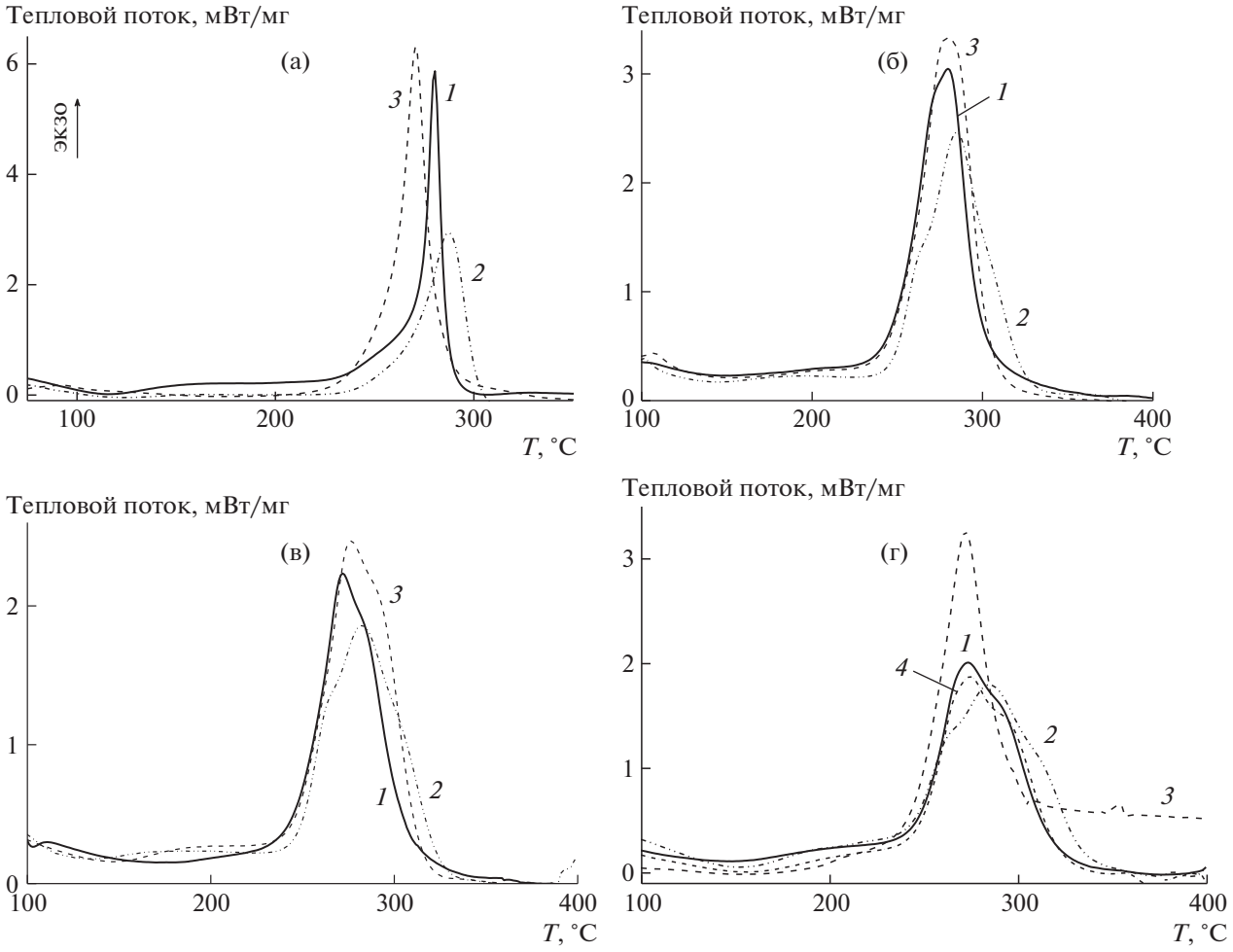


Рис. 8. Термограммы сополимеров АН–МА–АК, зарегистрированные в инертной атмосфере при скорости нагревания 10 град/мин. АН : АК = 98 : 2 (а), 95 : 5 (б), 93 : 7 (в) и 90 : 10 (г); АК : МА = 2 : 0 (*1*), 2 : 2 (*2*) и 2 : 1 (*3*) (а); 5 : 0 (*1*), 5 : 5 (*2*) и 5 : 1 (*3*) (б); 7 : 0 (*1*), 7 : 3.5 (*2*) и 7 : 1.4 (*3*); 10 : 0 (*1*), 10 : 5 (*2*), 10 : 2 (*3*) и 10 : 1 (*4*) (г).

В результате совместное введение звеньев МА и АК в ПАН приводит к расширению температурного интервала циклизации; смещению температуры максимума экзо-эффекта в область низких или высоких температур в зависимости от соотношения АК и МА; понижению теплового эффекта при повышении доли МА в терполимере (табл. 2). Аналогичные эффекты наблюдаются при замене МА на другие алкилакрилаты.

Влияние природы алкилакрилата на процесс циклизации в инертной атмосфере исследовали на примере терполимеров, синтезированных на предельной конверсии из мономерной смеси, содержащей 89.8 мол. % АН, 6.8 мол. % АК и 3.4 мол. % алкилакрилата, характеристики которых приведены в табл. 3.

На рис. 9 представлены термограммы терполимеров в инертной атмосфере. Видно, что природа алкильного заместителя в алкилакрилате практически не влияет на термическое поведение терполимеров. В инертной атмосфере на термограммах наблюдается два пика, связанных с циклизацией по ионному и радикальному механизму. Температура максимума пиков на термограмме, тепловой эффект и его интенсивность практически совпадают для исследуемых образцов за исключением терполимера Т-МА (табл. 4). Температура стеклования терполимеров снижается по мере увеличения длины алкильного заместителя.

Для оценки энергии активации реакций циклизации использовали подход, предложенный Киссинджером [27]. На рис. 9б для примера приведены термограммы Т-МА, зарегистрированные при разных скоростях нагревания, из анализа которых по уравнению 1 (рис. 9в) рассчитаны значения энергии активации (табл. 4). Видно, что энергия активации ионной циклизации не зависит от природы алкилакрилата и совпадает с точностью до ошибки эксперимента. При учете того, что терполимеры были синтезированы из моно-

Таблица 2. Анализ термограмм терполимеров АН, АК и алкилакрилата разного состава

АН : АК : : алкилакрилат	Содержание мономеров в смеси, мол. %			Алкилакрилат	$T_{пик}$, °C	$-\Delta H$, Дж/г
	АН	АК	алкилакрилат			
98 : 2 : 2	96.0	2.0	2.0	МА	287	479
				БА	282	596
				ЛА	284	566
98 : 2 : 1	97.0	2.0	1.0	МА	270	718
				БА	282	690
				ЛА	283	600
95 : 5 : 5	90.4	4.8	4.8	МА	285	589
				БА	261, 292	546
				ЛА	262, 291	547
95 : 5 : 1	94.0	5.0	1.0	МА	279	686
				БА	278	766
				ЛА	267, 286	686
93 : 7 : 3.5	89.8	6.8	3.4	МА	263, 282	490
				БА	261, 289	495
				ЛА	263, 279, 293	574
93 : 7 : 1.4	91.7	6.9	1.4	МА	276, 290	573
				БА	271, 285	643
				ЛА	264, 276, 292	826
90 : 10 : 5	85.7	9.5	4.8	МА	262, 284	578
90 : 10 : 2	88.2	9.8	2.0	МА	272	489
90 : 10 : 1	89.0	10.0	1.0	МА	274, 290	515

мерной смеси одинакового состава и содержание АН в терполимерах близкое, можно полагать, что доля АК в терполимерах также одинаковая. Энергии активации ионной циклизации терполимеров и бинарных сополимеров АН и АК, содержащих ~7 мол. % АК [24], имеют близкие значения.

Таблица 3. Характеристики терполимеров, синтезированных из мономерной смеси, содержащей 89.8 мол. % АН, 6.8 мол. % АК и 3.4 мол. % алкилакрилата

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$Đ$	$F_{АН}$, мол. %
Т-МА	75.9	1.38	91.1
Т-БА	95.5	1.42	91.7
Т-ЭГА	74.9	1.40	91.9
Т-ЛА	101.2	1.68	91.2

Таким образом, алкилакрилат не оказывает влияния на ионную циклизацию.

Напротив, энергия активации радикальной циклизации в терполимерах зависит от природы алкилакрилата и увеличивается с ростом размера алкильного заместителя в алкилакрилате. В случае бинарных сополимеров АН и алкилакрилата с аналогичным содержанием АН такая зависимость отсутствует [25]. Это кажущееся противоречие, по-видимому, связано с разной микроструктурой цепи полимеров. В случае бинарных сополимеров АН с алкилакрилатами их состав практически не изменяется в ходе сополимеризации. При синтезе терполимеров АК является более активным мономером, чем АН [26], и по грубым оценкам констант сополимеризации по схеме Q–e [26] активность АК в сополимеризации с акрилатами изменяется в ряду МА < БА < ЭГА < ЛА. В свою очередь активность АН в сополимеризации с акрилатами растет в том же ряду [25]. Следовательно, можно ожидать, что терполимеры

имеют градиентное строение, и с увеличением длины алкила в алкилакрилате степень градиентности возрастает. Результатом этого должно быть изменение (в данном случае – уменьшение) длины последовательности звеньев АН вдоль цепи, проявляющееся сильнее при переходе от МА к ЛА. К сожалению, это предположение сложно проверить экспериментально из-за относительно небольшого содержания акрилатного мономера в сополимере. Косвенно данное соображение подтверждается тем фактом, что с увеличением размера алкильного заместителя температура максимума пика, соответствующего ионной циклизации, практически не изменяется, а температура максимума пика, отвечающего радикальной циклизации, смещается в область высоких температур.

Если высказанное предположение верно, то изменение микроструктуры цепи повлияет на термическое поведение терполимеров. Действительно, как видно на рис. 10, при единовременном введении мономеров (состав исходной смеси 88.4 мол. % АН, 1.8 мол. % АК и 9.8 мол. % алкилакрилата) интенсивность тепловыделения, связанного с ионной циклизацией, выше, а с радикальной циклизацией – ниже, чем в случае непрерывного введения АК и алкилакрилатов. При этом в первом случае температурный интервал циклизации шире и тепловой поток более равномерный, чем во втором (табл. 5). Изменение способа введения АК и АН приводит к тому, что более активная АК (по сравнению с АН и акрилатами) расходуется более равномерно при непрерывном способе ее введения в синтез, и скорость инициирования ионной циклизации понижается, а вклад радикального механизма усиливается. Непрерывное введение алкилакрилатов, по-видимому, способствует их более равномерному участию в сополимеризации, в результате которого различие между термическим поведением терполимеров с разными алкилакрилатами понижается. Сопоставление данных табл. 4 и 5 показывает, что при примерно равном содержании АН в терполимере расширение температурного интервала циклизации и близкие значения теплового эффекта можно получить, увеличивая долю или АК, или алкилакрилата в сополимере.

Проследить за химическими превращениями, происходящими в процессе циклизации терполимеров, можно, используя метод ИК-спектроскопии. С учетом данных ДСК пленки терполимеров, синтезированных из смеси с содержанием 89.9 мол. % АН, 6.8 мол. % АК и 3.4 мол. % алкилакрилата, нагревали в течение разного времени при 250°C. Анализ изменений в спектрах позволяет сравнить структурные изменения в макромолекулах с тепловыми эффектами, наблюдаемыми на термограммах. На рис. 11 приведены спектры ИК-НПВО терполимеров Т-МА, Т-БА, Т-ЭГА и Т-ЛА до и после термообработки.

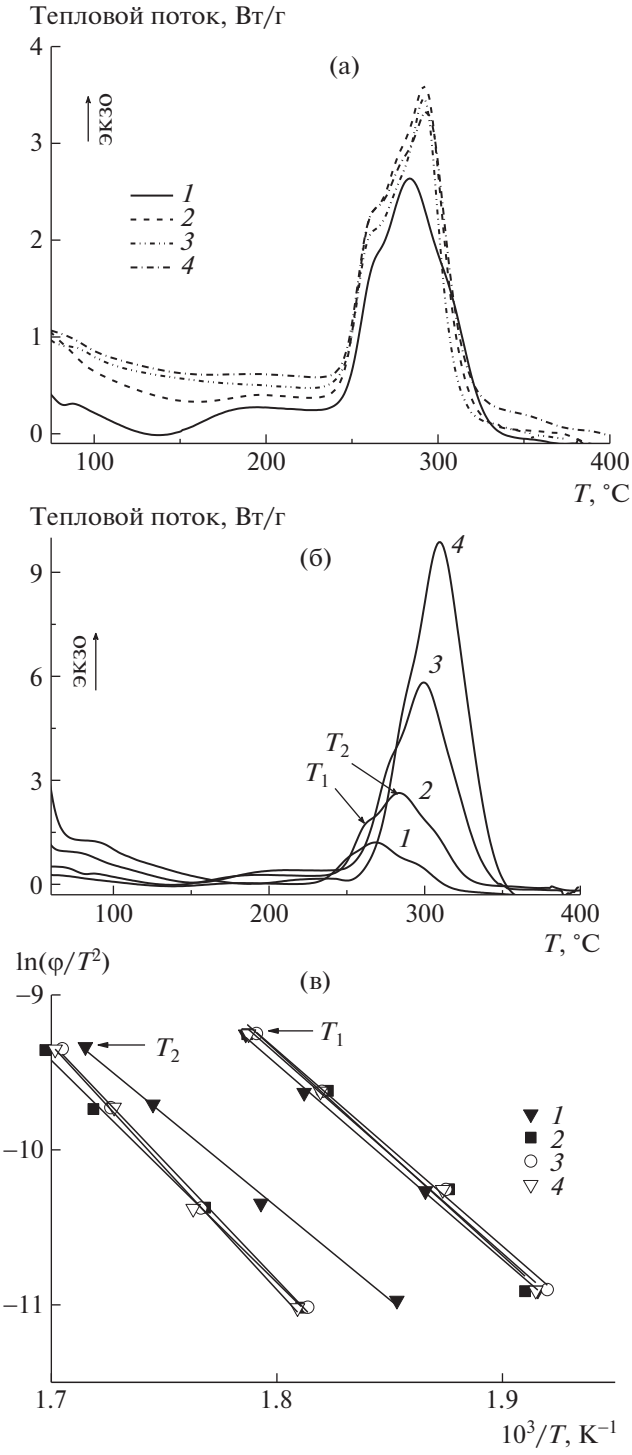


Рис. 9. Термограммы терполимеров. а: Т-МА (*1*), Т-БА (*2*), Т-ЭГА (*3*) и Т-ЛА (*4*), зарегистрированные в аргоне со скоростью нагревания 10 град/мин; б: Т-МА, зарегистрированные в инертной атмосфере со скоростью нагревания 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*) и 30 град/мин (*4*); в: результаты обработки термограмм образцов Т-МА (*1*), Т-БА (*2*), Т-ЭГА (*3*) и Т-ЛА (*4*) в координатах уравнения (1).

Таблица 4. Анализ термограмм терполимеров, приведенных на рис. 9

Терполимер	T_c, °C	T_0, °C	T_1, °C	$T_{пик}$, °C		$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$ (Дж/г K)	E_a (циклизации), кДж/моль	
				1	2			ионный	радикальный
Т-МА	111	233	338	263	285	740	7.0	107 ± 2	100 ± 4
Т-БА	100	233	333	260	292	890	8.9	110 ± 10	119 ± 4
Т-ЭГА	100	233	333	260	293	750	7.5	105 ± 4	127 ± 5
Т-ЛА	93	236	333	260	294	800	8.2	107 ± 5	131 ± 5

Примечание. T_0 и T_1 – температура начала и окончания экзотермического эффекта.

Таблица 5. Анализ термограмм пленок терполимеров АН, АК и алкилакрилата, синтезированных с разным способом введения сомономеров из смеси, содержащей 88.4 мол. % АН, 1.8 мол. % АК и 9.8 мол. % алкилакрилата

Мономер	Способ введения мономеров	T_0, °C	T_1, °C	$T_{пик}$, °C		$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$, Дж/(г K)
				1	2		
МА	Единовременно	212	343	252	281	875	6.5
	Непрерывно	226	336	260	286	777	7.1
БА	Единовременно	221	364	265	309	738	5.2
	Непрерывно	226	329	262	292	610	5.9
ЛА	Единовременно	224	311	256	285	625	7.2
	Непрерывно	227	307	251	282	656	8.2

В ходе циклизации нитрильная группа превращается в иминную. Это приводит к понижению интенсивности полосы поглощения 2243 $см^{-1}$ ($\nu_{C\equiv N}$), относящейся к валентным колебаниям нитрильной группы, и ее уширению в начале и затем к расщеплению на две полосы с максимумами при 2243 $см^{-1}$ (нитрильная группа в исходном полимере) и при 2200 $см^{-1}$ (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно регистрируется полоса поглощения $\nu_{-C=N-}$ при 1580–1590 $см^{-1}$, которая соответствует образованию сопряженной системы за счет протекания

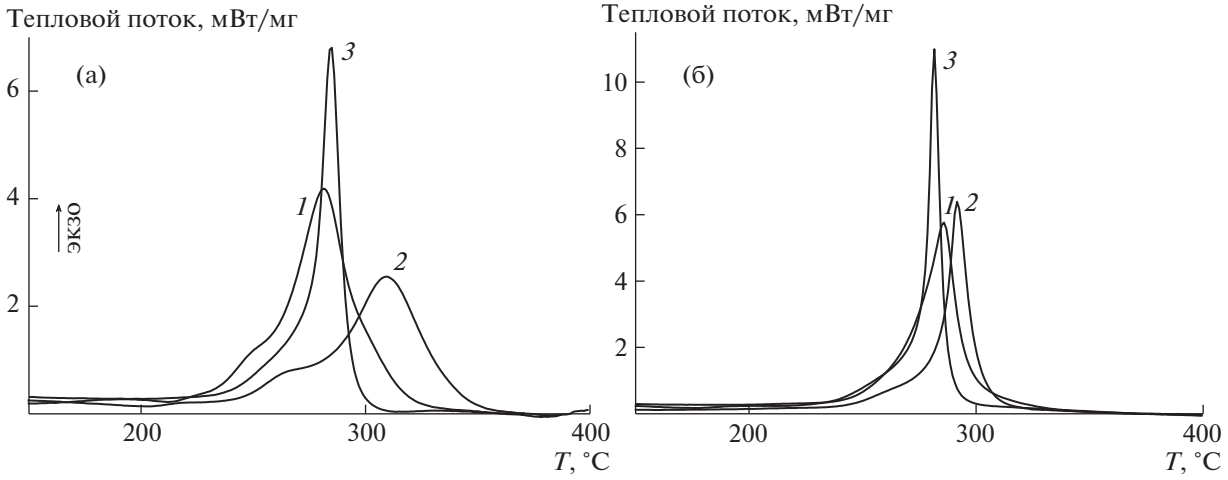


Рис. 10. Термограммы терполимеров, полученных при единовременном (а) и непрерывном (б) способе введения АК и алкилакрилата МА (*1*), БА (*2*) и ЛА (*3*) в сополимеризацию, зарегистрированные в инертной атмосфере, при скорости нагревания 10 град/мин.

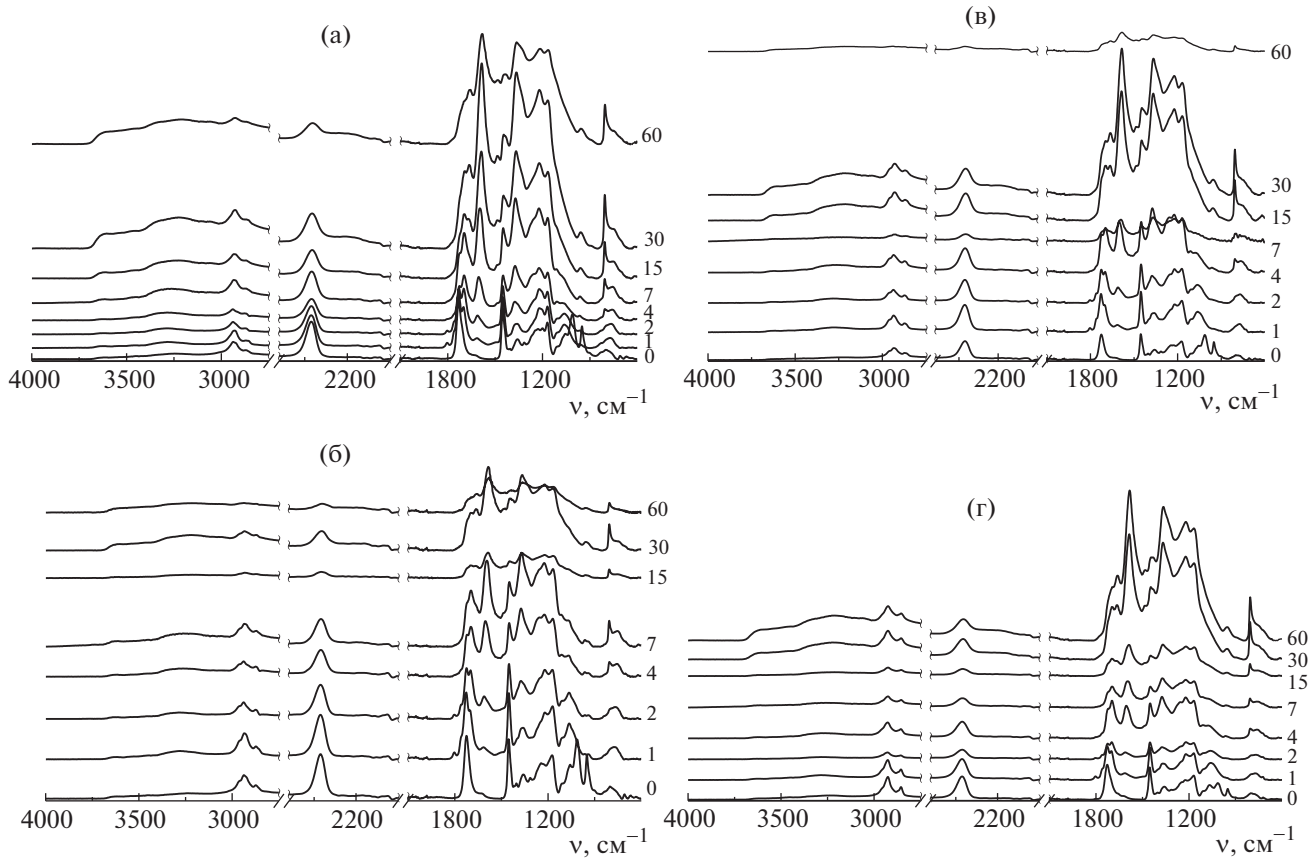
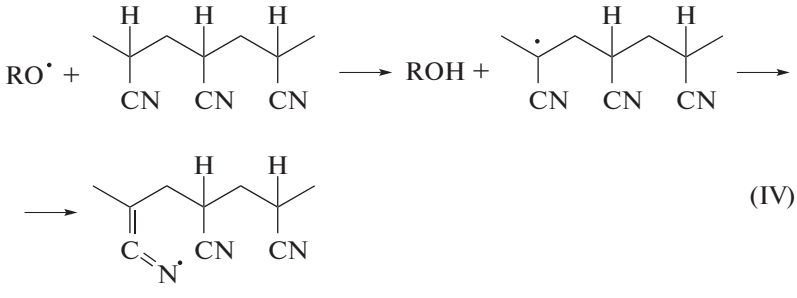


Рис. 11. ИК-спектры терполимеров Т-МА (а), Т-БА (б), Т-ЭГА (в) и Т-ЛА (г), зарегистрированные после термообработки в инертной атмосфере при 250°C в течение разного времени. Цифры у кривых – время термообработки в минутах.

внутримолекулярной циклизации. Интенсивность этой полосы повышается по мере термической обработки.

Кроме того, в спектрах появляются новые полосы поглощения при 3350 (ν_{NH}), 1376 (δ_{C-H}, CH), 1246 и 1172 (ν_{C-N}, ν_{C-O}), 803 см$^{-1}$ ($\delta_{-C=C-H}$), которые могут быть отнесены к образующимся в системе сопряженным связям. Полоса поглощения при 1728 см$^{-1}$, отвечающая карбонильной группе $\nu_{C=O}$, при нагревании смещается в длинноволновую область и регистрируется в виде плеча при ~1720 см$^{-1}$. Одновременно появляется новая полоса при 1660 см$^{-1}$ в виде плеча полосы валентных колебаний −C=N− (1580 см$^{-1}$). Согласно литературным данным, эти полосы относят к колебаниям карбонильной группы нафтиридинового и акридонового колец. Их появление связано с инициированием реакции циклизации карбоксильными группами АК и образованием соответствующих циклических структур.

Появление полосы поглощения при 803 см$^{-1}$, обусловленное образованием кратных связей C=C, является неожиданным, поскольку в инертной атмосфере при 250°C ожидается протекание реакций циклизации. Кратные связи C=C в ПАН формируются обычно при нагревании на воздухе за счет реакций окисления и дегидрирования [11]. Можно предположить, что, наряду с реакцией (IIIб) протекает и реакция (IV), в результате которой могут появиться связи C=C.



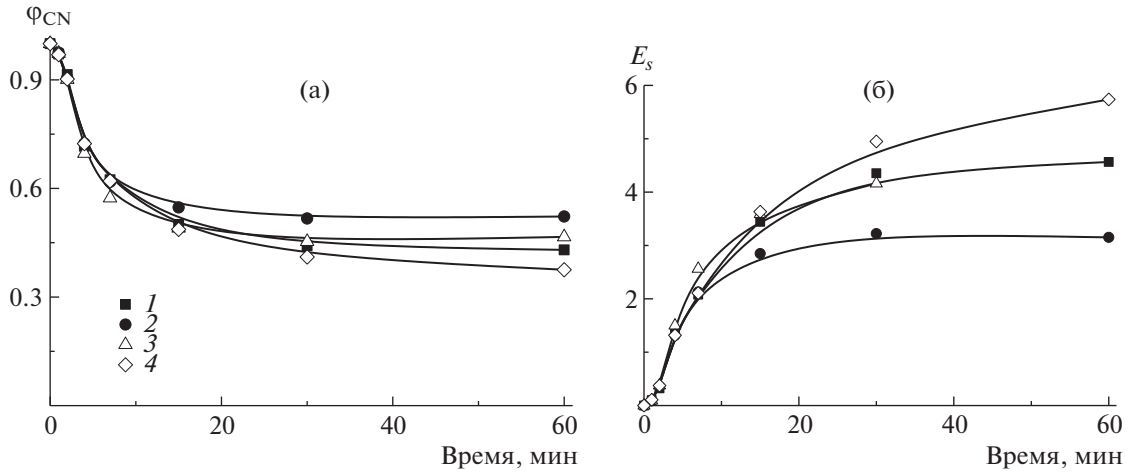


Рис. 12. Зависимости количества остаточных −C≡N-групп φ_{CN} (а) и степени стабилизации E_s (б) от времени для терполимеров, термически обработанных в инертной атмосфере при 250°C.

Чтобы провести сравнительный количественный анализ скорости превращения нитрильных групп, мы воспользовались уравнениями (2) и (3) и рассчитали долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} и степень стабилизации E_s в ходе циклизации (рис. 12).

Видно, что в изотермических условиях циклизация развивается достаточно быстро – в течение первых 10 мин нагревания, затем ее скорость снижается, и уже в течение 1 ч доля непрореагировавших групп составляет около 0.4 (рис. 12а). При сравнении с аналогичными данными для бинарных сополимеров [25], можно заметить, что скорость циклизации падает в ряду сополимеров (АН–АК)–(АН–АК–алкилакрилат)–(АН–алкилакрилат). Природа алкилакрилата в терполимерах несущественно влияет на кинетику процесса в отличие от бинарных сополимеров АН–алкилакрилат [25]. По-видимому, это связано с тем, что при данной температуре наиболее вероятна циклизация по ионному механизму за счет звеньев АК. Степень стабилизации E_s позволяет оценить развитие системы полисопряженных связей. С увеличением продолжительности термической обработки она повышается для всех исследуемых образцов и максимальна для Т-ЛА. В этом состоит отличие терполимеров от бинарных систем АН–алкилакрилат, для которых характерно замедленное развитие лестничной структуры, наиболее ярко проявляющееся для сополимеров АН с ЛА.

Таким образом, термическое поведение терполимеров можно регулировать, меняя природу алкилакрилата и мольную долю сомономеров. С точки зрения полноты образования системы сопряженных связей наибольший интерес вызывает использование лаурилакрилата.

Реакции циклизации, протекающие на воздухе. С точки зрения практического применения более важен процесс термоокислительной стабилизации, протекающий при нагревании на воздухе и включающий реакции циклизации, окисления и дегидрирования. Совокупность этих реакций сопровождается более интенсивным экзо-эффектом, чем циклизация в инертной атмосфере (рис. 13). Если доля АК в терполимере менее 5 мол. %, то увеличение содержания МА приводит к повышению теплового эффекта реакции; при более высоком содержании АК наблюдается обратная ситуация. В целом, чем больше в терполимере звеньев АК и МА, тем меньше интенсивность теплового потока. Аналогичные тенденции поведения терполимеров в воздушной атмосфере проявляются с ростом длины алкильного заместителя в алкилакрилате (табл. 6). При этом с увеличением длины алкильного заместителя в алкилакрилате возрастает интенсивность низкотемпературного пика при АК : алкилакрилат > 2. При дальнейшем повышении содержания алкилакрилата его интенсивность резко понижается, и разница в термическом поведении терполимеров исчезает (рис. 14).

Изменение микроструктуры цепи должно влиять на термическое поведение терполимеров не только в инертной, но и в воздушной атмосфере. Это видно на рис. 15 при сравнении терполимеров, синтезированных из одинаковой смеси мономеров (88.4 мол. % АН, 1.8 мол. % АК и 9.8 мол. % алкилакрилата), но с использованием разных способов загрузки мономеров: единовременном

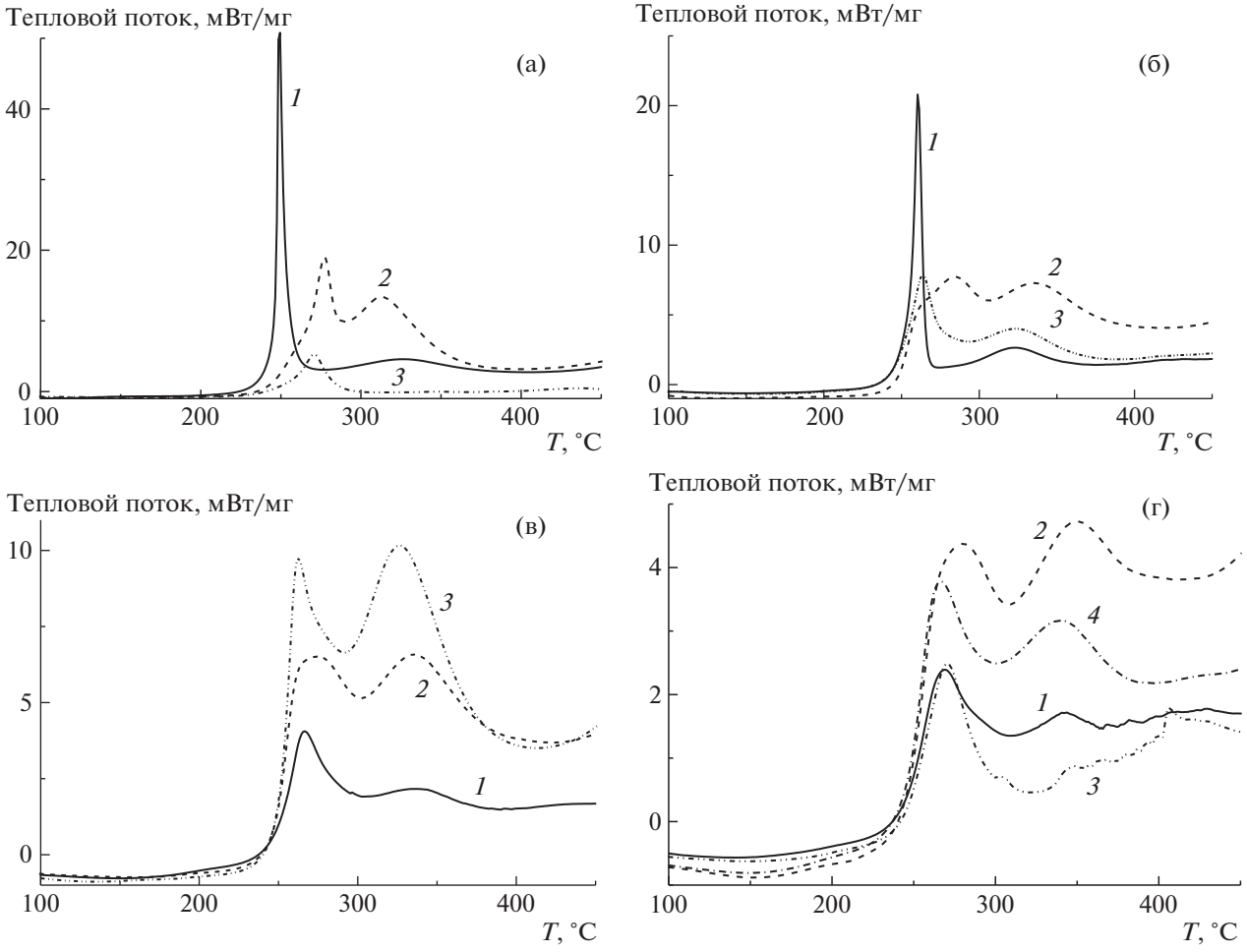


Рис. 13. Термограммы сополимеров АН–МА–АК, зарегистрированные в атмосфере воздуха, при скорости нагревания 10 град/мин. АН АК = 98 : 2 (а), 95 : 5 (б), 93 : 7 (в) и 90 : 10 (г); АК : МА = 2 : 0 (*1*), 2.2 (*2*) и 2 : 1 (*3*) (а); 5.0 (*1*), 5 : 5 (*2*) и 5 : 1 (*3*) (б); 7 : 0 (*1*), 7 : 3.5 (*2*) и 7 : 1.4 (*3*); 10 : 0 (*1*), 10 : 5 (*2*), 10 : 2 (*3*) и 10 : 1 (*4*) (г).

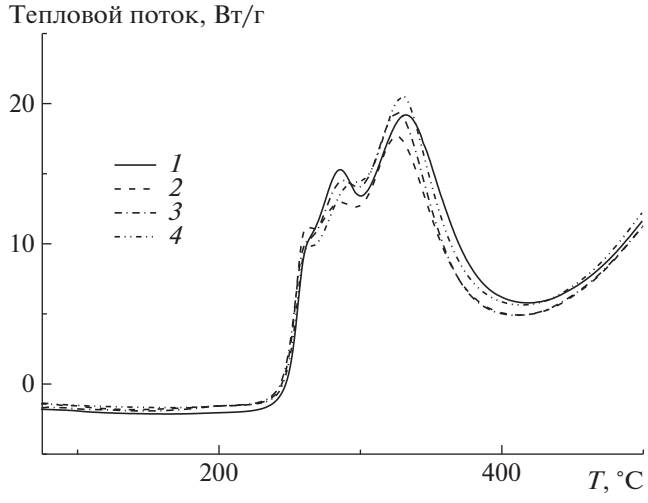


Рис. 14. Термограммы терполимеров Т-МА (*1*), Т-БА (*2*), Т-ЭГА (*3*) и Т-ЛА (*4*), зарегистрированные на воздухе со скоростью нагревания 10 град/мин.

Таблица 6. Анализ термограмм терполимеров АН, АК и алкилакрилата разных составов

АН : АК : алкилакрилат	Алкилакрилат	$T_{пик}$, °C	$-\Delta H$, Дж/г
98 : 2 : 2	МА	276, 313	5833
	БА	277, 328	4280
	ЛА	259, 320	7759
98 : 2 : 1	МА	271	791
	БА	273, 309	6105
	ЛА	256, 281, 318	8154
95 : 5 : 5	МА	263, 285, 335	3684
	БА	262, 288, 336	2852
	ЛА	259, 292, 330	7752
95 : 5 : 1	МА	263, 323	2144
	БА	263, 322	1752
	ЛА	260, 309	7884
93 : 7 : 3.5	МА	274, 335	3441
	БА	261, 289, 336	4359
	ЛА	265, 338	4846
93 : 7 : 1.4	МА	263, 326	4696
	БА	261, 332	3452
	ЛА	266, 341	2827
90 : 10 : 5	МА	280, 349	1740
90 : 10 : 2	МА	271, 340	493
90 : 10 : 1	МА	267, 339	1504

Таблица 7. Анализ термограмм пленок терполимеров АН, АК и алкилакрилата, синтезированных с разным способом введения сомономеров из смеси, содержащей 88.4 мол. % АН, 1.8 мол. % АК и 9.8 мол. % алкилакрилата

Мономер	Способ введения АК и алкилакрилата	$T_{пик}$, °C			$-\Delta H$, Дж/г
		1	2	3	
МА	Единовременный	285	366	–	807
	Непрерывный	264	293	336	1944
БА	Единовременный	268	316	–	1262
	Непрерывный	266	290	–	946
ЛА	Единовременный	260	281	324	5280
	Непрерывный	258	280	–	896

или непрерывном введении. В первом случае тепловой эффект растет с увеличением длины алкильного заместителя в алкилакрилате, а во втором – в обратном порядке; сами термограммы смещаются в область низких температур при переходе от МА к ЛА (табл. 7).

Химические процессы, происходящие при нагревании терполимеров на воздухе, исследовали методом ИК-спектроскопии. Пленки нагревали при 225°C, поскольку уже в этих условиях, согласно данным ДСК, регистрируется экзо-эффект. При сравнении ИК-спектров образцов терполимеров, обработанных в инертной атмосфере (рис. 11) и на воздухе (рис. 16) видны небольшие различия, проявляющиеся в области 2850–2920 и

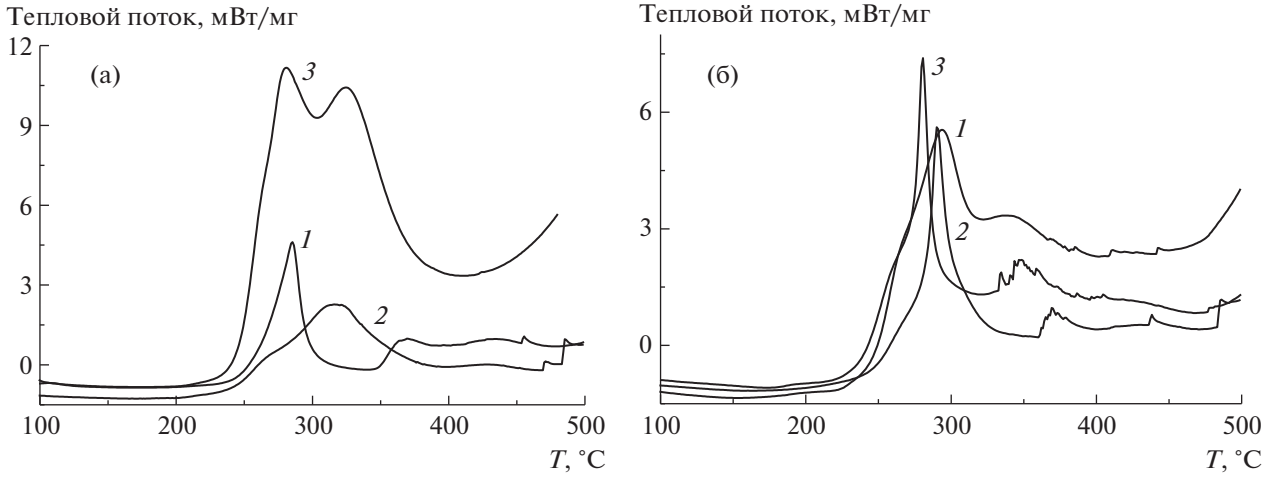


Рис. 15. Термограммы терполимеров, полученных при единовременном (а) и непрерывном (б) способе введения АК и алкилакрилата МА (*1*), БА (*2*) и ЛА (*3*) в сополимеризацию, зарегистрированные в атмосфере воздуха, при скорости нагревания 10 град/мин.

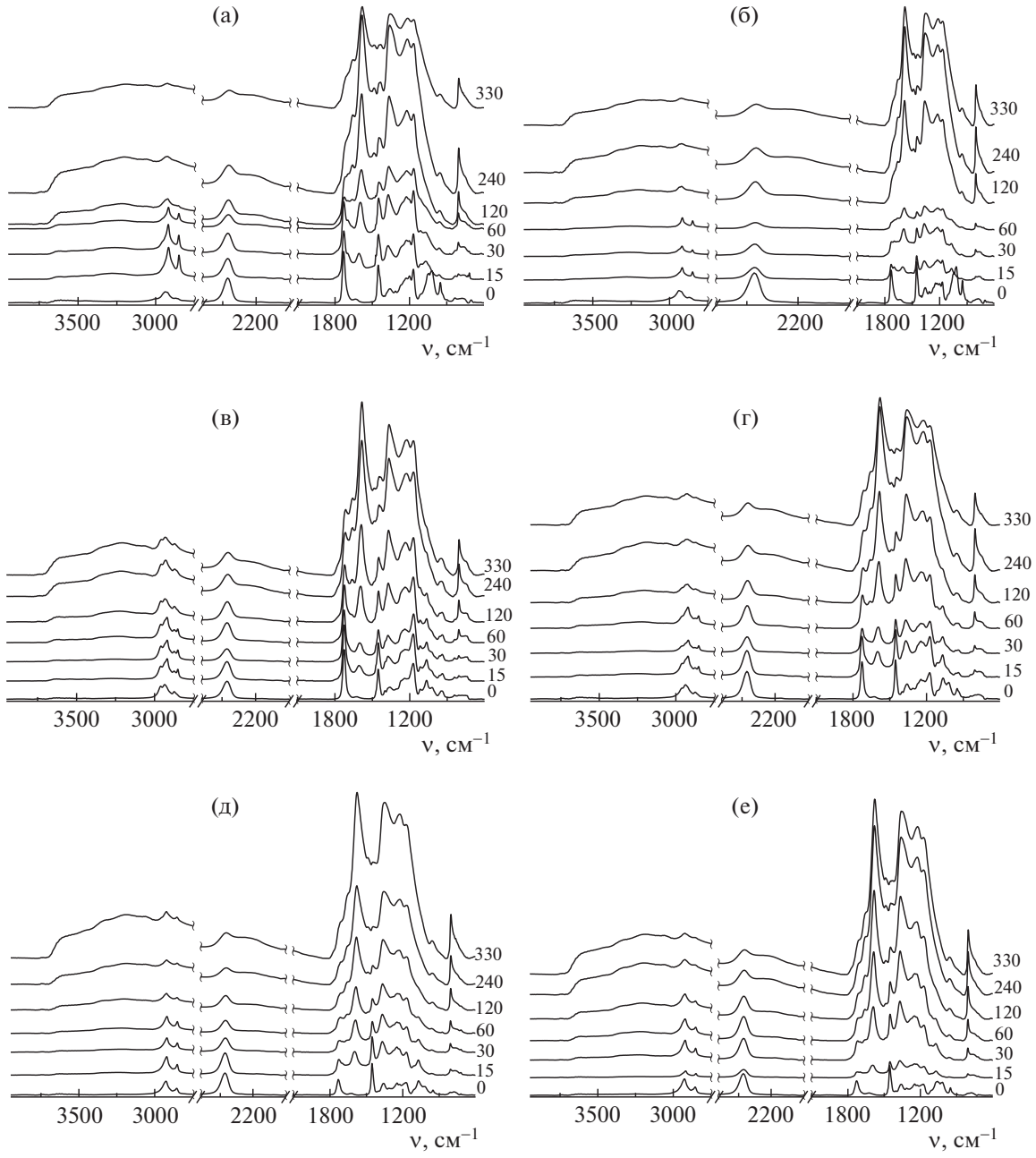
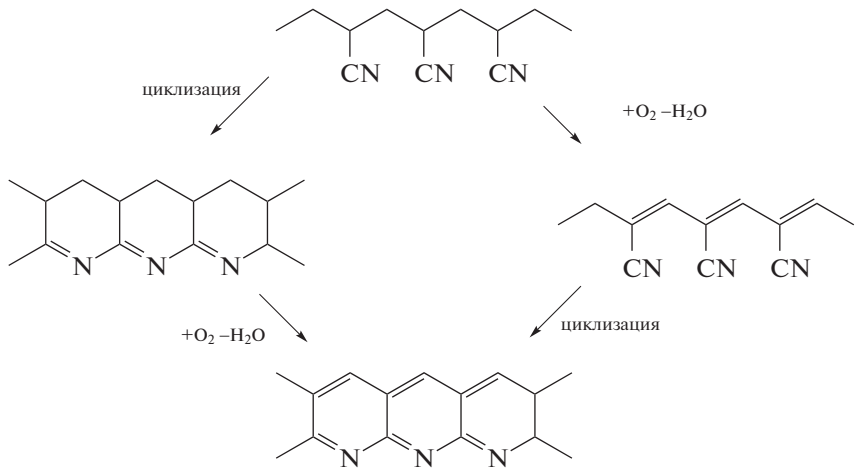


Рис. 16. ИК-спектры терполимеров АН–АК–алкилакрилат МА (а, б), БА (в, г) и ЛА (д, е), синтезированных при единовременной (а, в, д) и непрерывной (б, г, е) загрузке АК и алкилакрилата в реакционную смесь, зарегистрированные после термообработки на воздухе при 225°С в течение разного времени. Цифры у кривых – время термообработки в минутах.

1720–1730 см$^{-1}$ для терполимеров, содержащих МА, 2850–2920 и 1580–1730 см$^{-1}$ для терполимеров, содержащих БА, и 1200–1730 см$^{-1}$ для терполимеров, содержащих ЛА. Эти изменения связаны с дополнительными реакциями окисления и дегидрирования, протекающими на воздухе. Следует заметить, что изменение интенсивностей полос поглощения, связанных с превращением нитрильных групп в иминные, проявляется в спектрах раньше, чем появляется полоса поглощения, отвечающая группе С=С. Таким образом, можно предположить, что реакция циклизации преобладает над реакцией дегидрирования, и реализуется путь, указанный на схеме слева.



При сравнении спектров терполимеров, полученных при единовременной и непрерывной загрузке АК и алкилакрилата в реакционную смесь видно, что качественные изменения в спектрах не зависят от микроструктуры цепи. Для количественной оценки были рассчитаны доля непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} и степень стабилизации E_s (рис. 17). В зависимости от алкилакрилата наблюдается разное соотношение скорости расходования нитрильных групп в зависимости от способа синтеза терполимера. Так, для МА конверсия нитрильных групп выше при единовременной загрузке мономеров, конверсия не зависит от способа синтеза для БА и выше при непрерывной загрузке АК и ЛА в реакционную среду (рис. 17а). Степень стабилизации изменяется аналогичным образом и постепенно возрастает с увеличением длины алкильного заместителя. Таким образом, рост длины алкильного заместителя в алкилакрилате благоприятен для повышения длины системы сопряженных связей не только в инертной, но и в воздушной атмосфере. При этом следует отметить, что конверсия нитрильных групп и степень стабилизации выше при обработке терполимера на воздухе, независимо от соотношения в нем кислотных и сложноэфирных групп (рис. 12 и 17).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Терполимеры акрилонитрила, содержащие мономер – ускоритель циклизации и инертный

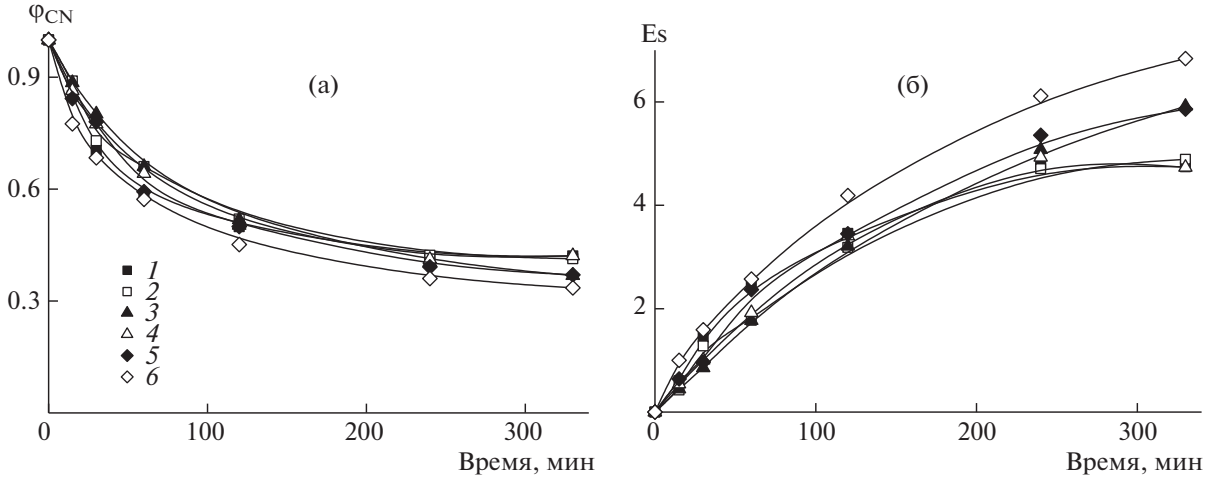


Рис. 17. Зависимость степени превращения нитрильных групп φ_{CN} (а) и степени стабилизации E_s (б) от времени при нагревании на воздухе при 225°С пленок терполимеров АН–АК–алкилакрилат МА (*1*, *2*), БА (*3*, *4*) и ЛА (*5*, *6*), синтезированных при единовременной (*1*, *3*, *5*) и непрерывной (*2*, *4*, *6*) загрузке АК и алкилакрилата в реакционную смесь.

мономер – пластификатор, представляют интерес для производства углеродных волокон. В настоящей работе для синтеза терполимеров, содержащих АН, АК и алкилакрилат с разной длиной алкильного заместителя, впервые использовали ОПЦ-полимеризацию. Это позволило получить набор полимеров заданной ММ и узким ММР с разным составом и распределением звеньев в цепи.

При термообработке полимеров в инертной атмосфере протекает реакция циклизации нитрильных групп. Вклад ионного и радикального механизмов ее инициирования зависит не только от содержания АК в терполимере, но и от распределения мономерных звеньев в цепи. Акрилатный мономер не влияет на скорость инициирования циклизации по радикальному механизму, но способен нарушать развитие лестничной структуры вследствие участия в реакции передачи цепи. В результате совместное введение звеньев АК и алкилакрилата в ПАН приводит к расширению температурного интервала циклизации и понижению теплового эффекта реакции. При примерно равном содержании АН в терполимере расширение температурного интервала циклизации и близкие значения теплового эффекта можно получить, увеличивая долю или АК, или алкилакрилата в сополимере. Нами обнаружено неожиданное явление – рост энергии активации радикальной циклизации с увеличением длины алкильного заместителя в алкилакрилате, что нехарактерно для бинарных сополимеров АН и алкилакрилатов. Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект связан с разным распределением звеньев акрилатного мономера в цепи. Это соображение получило свое подтверждение в независимом эксперименте – изменении микроструктуры цепи при использовании разных способов введения АК и алкилакрилата в синтез. Аналогичные эффекты наблюдаются при термообработке терполимеров на воздухе, в ходе которой протекают экзотермические реакции циклизации, окисления и дегидрирования.

Анализ изменения химической структуры терполимеров при термообработке в инертной атмосфере и на воздухе показывает, что увеличение длины алкильного заместителя в алкилакрилате приводит к повышению степени стабилизации, которая оказывается максимальной для терполимеров, содержащих лаурилакрилат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17004-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pakdel E.* // Resources, Conservation and Recycling. 2020. 105340.
2. *Yao S.-S., Jin F.-L., Rhee K.Y., Hui D., Park S.-J.* // Composites B. 2018. V. 142. P. 241.
3. *Park S.J., Seo M.K.* // Polymer Composites. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012. V. 1.
4. *Zhang J., Chevali V. S., Wang H., Wang C.-H.* // Composites B. 2020. 108053.
5. *Rahaman M., Ismail A., Mustafa A.* // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. № 8. P. 1421.
6. *Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. № 6. P. 453.
7. *Tsai J.S., Lin C.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 11. P. 3045.
8. *Wilkie C.A., Xue T.J., Mckinney M.A.* // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 58. P. 193.
9. *Moskowitz J.D., Wiggins J.S.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 125. P. 76.
10. *Minagawa M., Okamoto M., Ishizuka O.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 3031.
11. *Fitzer E., Muller D.J.* // Carbon. 1975. V. 13. № 1. P. 63.
12. *Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. 40834.
13. *Bahrami S.H., Bajaj P., Sen K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 685.
14. *Fu Z., Liu B., Deng Y., Ma J., Cao C., Wang J., Ao Y., Zhang H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 38. P. 43919.
15. *Moskowitz J.D., Wiggins J.S.* // Polymer. 2016. V. 84. P. 311.
16. *Alcalá-Sánchez D., Tapia-Picazo J.-C., Bonilla-Petriciolet A., Luna-Bárcenas G., López-Romero J. M., Álvarez-Castillo A.* // Int. J. Polym. Sci. 2020. V. 2020. P. 1.
17. *Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflot V.R., Plutalova A.V., Legkov S.A., Gomzyak V.I.* // Polymer Science B. 2017. V. 59 № 1. P. 28.
18. *Chernikova E.V., Kostina Y.V., Efimov M.N., Prokopov N.I., Gerval'd A.Y., Toms R.V.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 116.
19. *Jamil S., Daik R., Ahmad I.* // Materials. 2014. V. 7. № 9. P. 6207.
20. *Chen H., Pan Y., Hou S., Shao Z., Hong Y., Ju A.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 85. P. 54142.
21. *Yılmaz M., Akar A., Köken N., Kızılcan N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. 49023.
22. *Devasia R., Reghunadhan Nair C., Sivadasan P., Ninan K.* // Polym. Int. 2005. V. 54. № 8. P. 1110.
23. *Wang J., Zhang M., Fu Z., Zhou T., Xu X., Liu B.* // Fibers Polymers. 2015. V. 16. I.12. P. 2505.
24. *Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gerval'd A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 102.
25. *Toms R.V., Balashov M.S., Gerval'd A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // Polym. Int. 2021.
26. Polymer Handbook / Ed. by *J. Brandrup, E. H. Immergut, E.A. Grulke*. New York: Wiley, 1999.
27. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702.
28. *Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E.* // Carbon. 1988. V. 26. № 5. P. 671.
29. *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
30. *Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
31. *Ismar E., Sarac A.S.* // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. № 10. P. 1383.
32. *Sivy G.T., Coleman M.M.* // Carbon. 1981. V. 19. № 2. P. 127.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 456–468

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547(391.1+538.141)

БЛОК-СТАТИСТИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2021 г. К. О. Минеева[a], Е. И. Меденцева[a], А. В. Плуталова[a], Н. С. Серхачева[b], А. В. Большакова[a], Е. А. Лысенко[a], Е. В. Черникова[a,*]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия*

[b] *МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия*

e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2021 г.
После доработки 11.08.2021 г.
Принята к публикации 25.09.2021 г.

Изучены закономерности образования триблок-статистических сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты под действием сополимеров стирола и акриловой кислоты разного состава, содержащих тритиокарбонатную группу в ДМФА и 1,4-диоксане. Показано, что состав сополимерных агентов обратимой передачи цепи влияет на микроструктуру цепи центрального блока образующегося сополимера. Методами АСМ, турбидиметрического титрования и определения краевых углов смачивания изучены структура и физико-химические свойства синтезированных блок-статистических сополимеров. Показано, что свойства блок-сополимеров (агрегативная устойчивость при ухудшении термодинамического качества растворителя, краевой угол смачивания полимерной пленки водой) определяются химическим составом центрального блока, длина которого существенно превышает длину концевых блоков. Вместе с тем при определенном различии в составе сополимеров центрального и концевых блоков возможна их микрофазовая сегрегация в растворе и на поверхности раздела фаз.

DOI: 10.31857/S2308113921060188

ВВЕДЕНИЕ

Получение полимеров с заданным комплексом свойств – одна из актуальных задач современной полимерной химии. Особый интерес представляет синтез сополимеров различного строения, поскольку известно, что химический состав и распределение звеньев напрямую влияют на физико-химические и физико-механические показатели полимерных соединений. По этой причине одним из основных направлений исследований является поиск возможностей управления микроструктурой цепи в процессе синтеза сополимеров [1–14].

Для контролируемого синтеза полимеров успешно применяются “живая” ионная, а также контролируемая радикальная (со)полимеризация [15–18]. Использование данных методов, а также их сочетаний, позволяет получать сополимеры с различным строением, длиной цепи и составом, обладающие при этом узким молекулярно-массовым распределением [16–18].

Амфифильные сополимеры, состоящие из звеньев разнополярных мономеров, привлекают повышенное внимание ввиду их потенциального применения в многочисленных областях науки и промышленности. Для синтеза таких сополимеров наиболее привлекательным среди методов управляемого синтеза является контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (**ОПЦ**) по механизму присоединения-фрагментации, поскольку она толерантна к функциональным группам мономеров [10, 18, 19].

К настоящему времени стало известно, что управление микроструктурой цепи в условиях сополимеризации с обратимой передачей цепи возможно за счет изменения состава мономерной смеси, природы растворителя, концентрации и полярности агента передачи цепи [20–24]. Было показано, что полярность агента обратимой передачи цепи оказывает значительное влияние на относительные активности стирола и акриловой кислоты при их сополимеризации ввиду реализации эффекта избирательной сольватации. Данный эффект был обнаружен при использовании полимерных агентов передачи цепи на основе гомополимеров стирола и акриловой кислоты (**АК**).

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики полимерных ОПЦ-агентов поли(стирол–*со*–АК)–SC(=S)–поли(стирол–*со*–АК) ([БТК] = 1×10^{-1} моль/л)

ПолиОПЦ-агент	[АК] : [стирол], мол. %	[ДАК], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$Đ$	$F_{АК}$, мол. %
A	90 : 10	1×10^{-3}	7.1	1.22	84.0
B	50 : 50	6×10^{-3}	7.8	1.25	44.7
C	10 : 90	1×10^{-2}	8.1	1.24	24.9

Однако вопрос о его “дальнодействии” в ходе сополимеризации остается открытым.

По этой причине актуальным является исследование закономерностей контролируемой радикальной сополимеризации с обратимой передачей цепи стирола и акриловой кислоты в присутствии агентов передачи цепи, представляющих собой сополимеры стирола и акриловой кислоты разного состава.

В этом случае при реализации ОПЦ-процесса [19] следует ожидать образования триблок-статистических сополимеров с различным составом и строением каждого блока.

$$\underbrace{\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_n-\text{SC(=S)}-\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_n}$$
$$\downarrow$$
$$\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_n-\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_m-\text{SC(=S)}-$$
$$\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_m-\text{поли(стирол}-co-\text{АК)}_n$$

Такие блок-сополимеры представляют собой уникальные макромолекулы, в которых возможно сочетание трех типов распределения звеньев: блочного, статистического и градиентного. Отсюда возникает вопрос: в какой степени физико-химические свойства синтезированных блок-сополимеров определяются их средним составом, а в какой – характером чередования звеньев вдоль цепи макромолекулы? В нашей статье впервые предпринято исследование данного вопроса путем сопоставления физико-химических свойств блок-сополимеров с их составом и синтетически задаваемой последовательностью распределения звеньев АК и стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриловую кислоту и стирол фирмы “Aldrich”, 1,4-диоксан фирмы “Acros” перед использованием перегоняли. ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Дибензилтритиокарбонат (**БТК**, $C_6H_5CH_2–SC(=S)S–CH_2C_6H_5$) получали по известной методике и охарактеризовывали методом ЯМР, как описано ранее [25].

Полимерные ОПЦ-агенты, которые далее обозначены как A, B, C, содержащие тритиокарбонатную группу, синтезировали сополимеризацией стирола и акриловой кислоты с различным соотношением мономеров в исходной смеси по следующей методике. Готовили реакционные смеси, содержащие рассчитанные количества свежеперегнанных мономеров, БТК и ДАК (табл. 1), переносили в ампулы, подсоединяли к вакуумной установке, дегазировали до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт. ст. путем повторения циклов замораживания–размораживания, затем ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C до предельных конверсий мономеров (~90–95%). Ампулы вскрывали, реакционные смеси разбавляли 1,4-диоксаном и сушили лиофильно. Молекулярно-массовые характеристики и состав полимерных ОПЦ-агентов определяли методами ГПХ и ИК-спектроскопии соответственно.

Для синтеза сополимеров к рассчитанной навеске полиОПЦ-агента, растворенной в ДМФА или 1,4-диоксане, медленно по каплям добавляли требуемые количества свежеперегнанных стирола и акриловой кислоты, затем вводили ДАК (табл. 2). Готовые смеси полимеризовали при 80°C в течение заданного времени, сополимеры выделяли как описано выше. Конверсию мономеров определяли гравиметрически, в расчетах учитывали вклад полимерного ОПЦ-агента.

Молекулярные массы сополимеров характеризовали методом ГПХ в ДМФА с 0.1 мас. % LiBr при 50°C на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs” с двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = (5 \times 10^2)–(1 \times 10^7)$), оборудованным дифференциальным рефрактометром. Для калибровки применяли узкодисперсные стандар-

Таблица 2. Состав реакционных смесей для синтеза сополимеров стирола и акриловой кислоты в присутствии сополимерных полиОПЦ-агентов

ПолиОПЦ-агент	[ПолиОПЦ] × 10^3, моль/л	[ДАК] ×10^3, моль/л	[Растворитель] : [АК]	[АК] : [стирол], мол. %
A	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10
B	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10
C	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10

ты ПММА. Сополимеры предварительно метилировали триметилсилилдиазометаном.

Состав сополимеров находили методом спектроскопии ИК-НПВО. Порошок сополимера раздавливали на алмазном окне приставки НПВО, следя за тем, чтобы образец полностью покрывал поверхность окна. Затем с помощью ИК-фурье-спектрометра "PerkinElmer Spectrum Two" регистрировали ИК-спектр образца (4 скана) в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$. Результаты обрабатывали при помощи программного обеспечения Spectrum. В качестве характеристических полос использовали полосы функциональных групп при 1702 $см^{-1}$ (для акриловой кислоты) и при 698 $см^{-1}$ (для стирола). Состав сополимера определяли по калибровочной кривой (рис. 1), которую получали при анализе ИК-спектров смесей гомополимеров известных составов.

Для турбидиметрического титрования готовили растворы сополимеров в ДМФА с концентрацией 0.5 мас. %. Полученные растворы титровали 0.1 Н водным раствором соляной кислоты при комнатной температуре и длине волны 579.6 нм на фотометре КФК-3-01-"ЗОМЗ". После добавления каждой порции HCl растворы перемешивали в течение 2 мин. Кювету сравнения заполняли ДМФА.

Топографию поверхности тонких пленок, полученных при быстром испарении 0.5 мас. % растворов сополимеров в ДМФА на предварительно подготовленной подложке – предметном стекле для микроскопии, исследовали на атомно-силовом микроскопе "NanoScope IIIa" ("Digital Instruments", США) на воздухе в полуконтактном режиме с помощью "E" сканера ультраострыми кремниевыми кантилеверами "MikroMasch" (Зеленоград) NSC14 с резонансной частотой 160 кГц. Данные обрабатывали с помощью программы Gwyddion 2.58 [26].

Для определения краевых углов смачивания растворы сополимеров в ДМФА (3 мас. %) наносили тонким ровным слоем на стеклянную подложку и высушивали с помощью влагометра "Axis AGS-200" до постоянной массы, затем охлаждали до комнатной температуры. Микрофотографии снимали видеокамерой с микроскопом "Dino-Lite Digital Microscope AM-411T". Используя шприц с тонкой иглой, на подложку с полимерным покрытием наносили каплю воды. Полученные снимки обрабатывали с помощью программного обеспечения "DinoCapture 2.0".

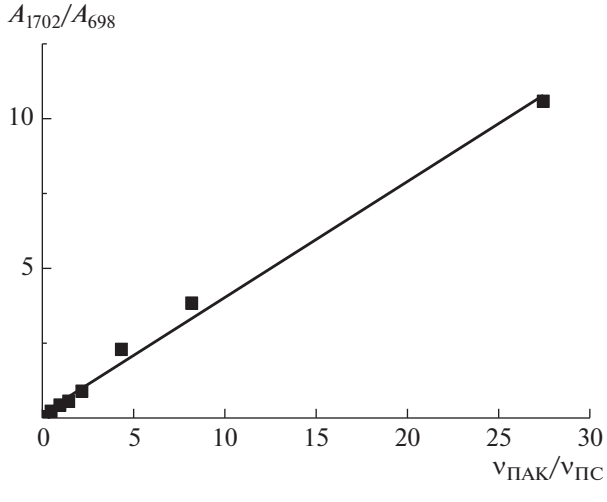


Рис. 1. Калибровочная зависимость отношения интенсивности полос поглощения при 1702 и 698 $см^{-1}$ от мольного отношения гомополимеров ПАК и полистирола в смеси. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

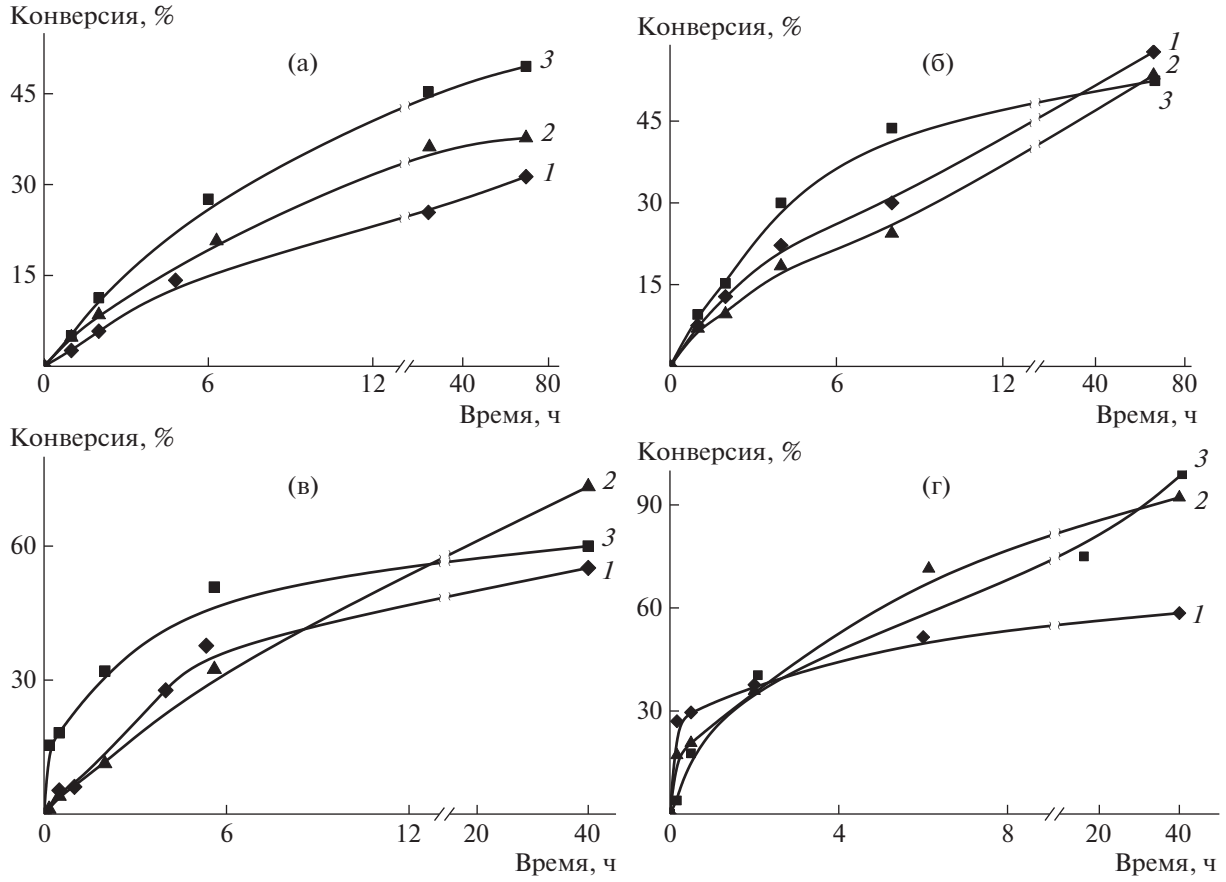


Рис. 2. Зависимости конверсии от времени для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (*1*), В (*2*) и С (*3*). Здесь и на рис. 3 и 4 $T = 80°C$; [ДАК] = 10^{-3} моль/л, [А] = [В] = [С] = 6×10^{-3} моль/л; мольное соотношение [АК] : [ДМФА] = 1 : 3 (а, б) и 1 : 1.6 (в, г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез блок-статистических сополимеров стирола и акриловой кислоты под действием сополимеров – агентов обратимой передачи цепи

На рис. 2 приведены зависимости конверсии от времени для сополимеризации стирола и АК под действием полиОПЦ-агентов А, В и С при разном составе мономерной смеси в ДМФА и 1,4-диоксане. Видно, что вначале сополимеризация протекает с высокой скоростью и постепенно "затухает" через 6–8 ч, что отвечает 10 периодам полураспада инициатора. Предельная конверсия мономеров увеличивается при повышении содержания АК в мономерной смеси. В полярном ДМФА для систем с избытком стирола в мономерной смеси (рис. 2а) скорость сополимеризации изменяется в ряду полиОПЦ-агентов А < В < С. Изменение скорости сополимеризации для смесей одного состава, но под действием полиОПЦ-агентов разного состава позволяет предположить, что в этом случае проявляется эффект избирательной сольватации, т.е. перераспределение концентраций мономеров и растворителя вблизи активного центра, обнаруженный нами при сополимеризации под действием гомополимерных тритиокарбонатов [21]. ПолиОПЦ-агент С обогащен звеньями стирола и "притягивает" АК к активному центру аналогично полистирольному ОПЦ-агенту [21]. Напротив, полиОПЦ-агент А обогащен звеньями АК и аналогично ОПЦ-агенту на основе полиакриловой кислоты "вытесняет" свой мономер от активного центра.

При повышении содержания акриловой кислоты в мономерной смеси скорость сополимеризации под действием полиОПЦ-агентов разного состава продолжает различаться (рис. 2б, 2в). Аналогичный результат наблюдается при замене полярного растворителя на малополярный (рис. 2г). При этом гидрофобность полиОПЦ-агента по-разному влияет на кинетические закономерности в ДМФА и 1,4-диоксане (рис. 2в и 2г).

Таким образом, данные кинетики сополимеризации позволяют предположить, что состав полиОПЦ-агента влияет на распределение локаль-

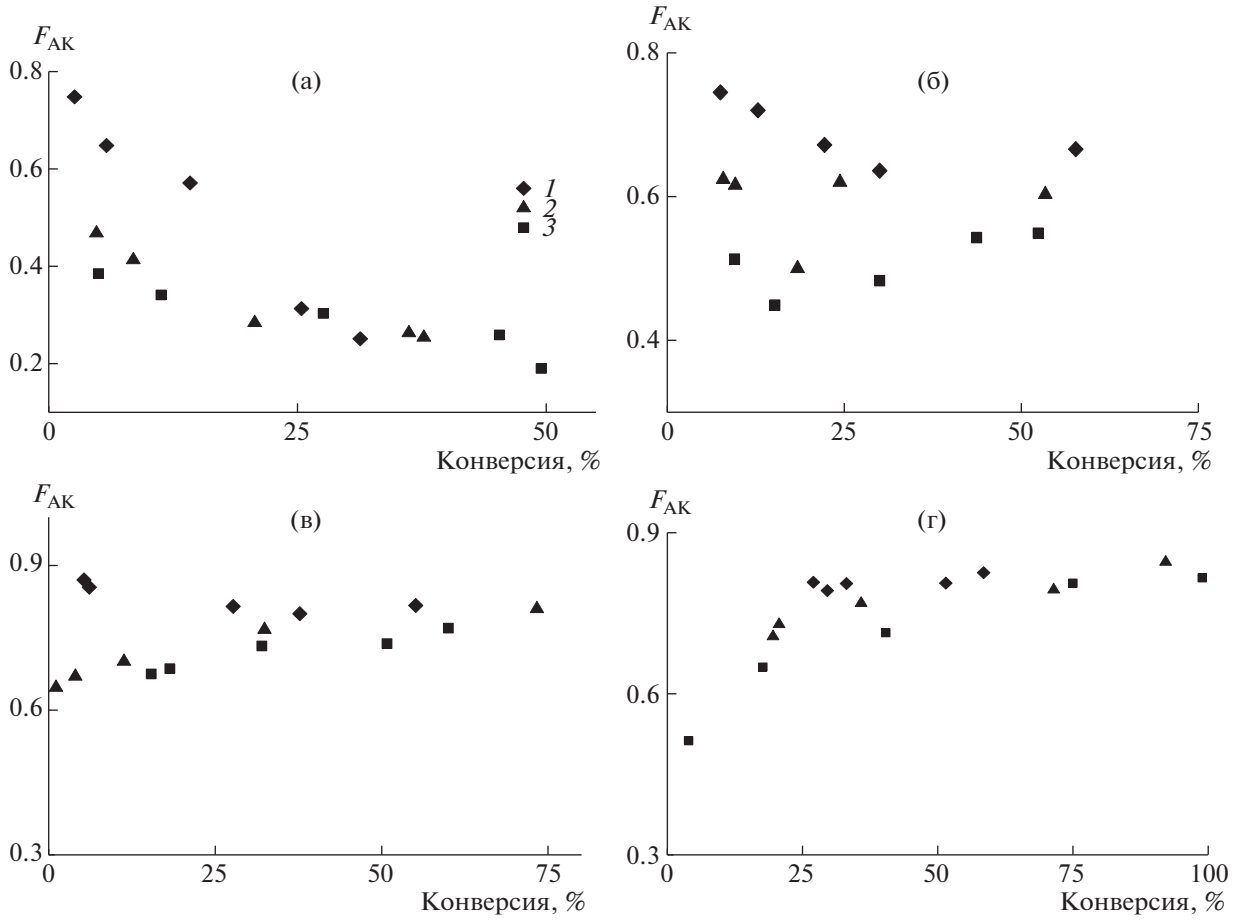


Рис. 3. Зависимости общей мольной доли звеньев АК от конверсии для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (*1*), В (*2*) и С (*3*).

ных концентраций стирола и АК возле активного центра независимо от полярности растворителя. Если это предположение справедливо, то составы сополимеров, образующихся под действием полимерных ОПЦ-агентов разной природы, будут различаться.

Зависимости общей мольной доли АК в синтезированных сополимерах от конверсии мономеров приведены на рис. 3. Видно, что мольная доля АК в сополимерах, образующихся на начальных и средних конверсиях, различается для продуктов, полученных из мономерной смеси одинакового состава с использованием разных полиОПЦ-агентов. Иными словами, состав исходного полиОПЦ-агента оказывает влияние на средний состав сополимеров. Это влияние нивелируется после конверсии ~30%, и средние составы сополимеров выравниваются. Чем выше доля АК в мономерной смеси, тем выше ее доля в сополимере. Более информативным является состав “выросшего” сополимера, т.е. за вычетом вклада полиОПЦ-агента в состав сополимера. Зависимости мольной доли АК в “выросшем” сополимере от конверсии мономеров приведены на рис. 4. Для всех исследуемых систем начальное содержание АК в “выросшем” сополимере превышает мольную долю АК в исходной мономерной смеси. Эта тенденция тем сильнее, чем выше в мономерной смеси доля стирола и чем выше доля стирола в исходном полиОПЦ-агенте. Стоит отметить, что состав сополимеров, “выросших” из одинаковой мономерной смеси в присутствии разных полиОПЦ-агентов, различается. Таким образом, высказанное выше предположение о проявлении эффекта избирательной сольватации нашло подтверждение в различном составе “выросших” сополимеров. При этом следует отметить, что данный эффект уменьшается с ростом конверсии мономера и тем быстрее, чем выше доля АК в мономерной смеси. Чтобы высказать соображения о микроструктуре цепи, необходимо изучить молекулярно-массовые характеристики сополимеров и доказать, что сополимеризация стирола и АК под действием синтезированных

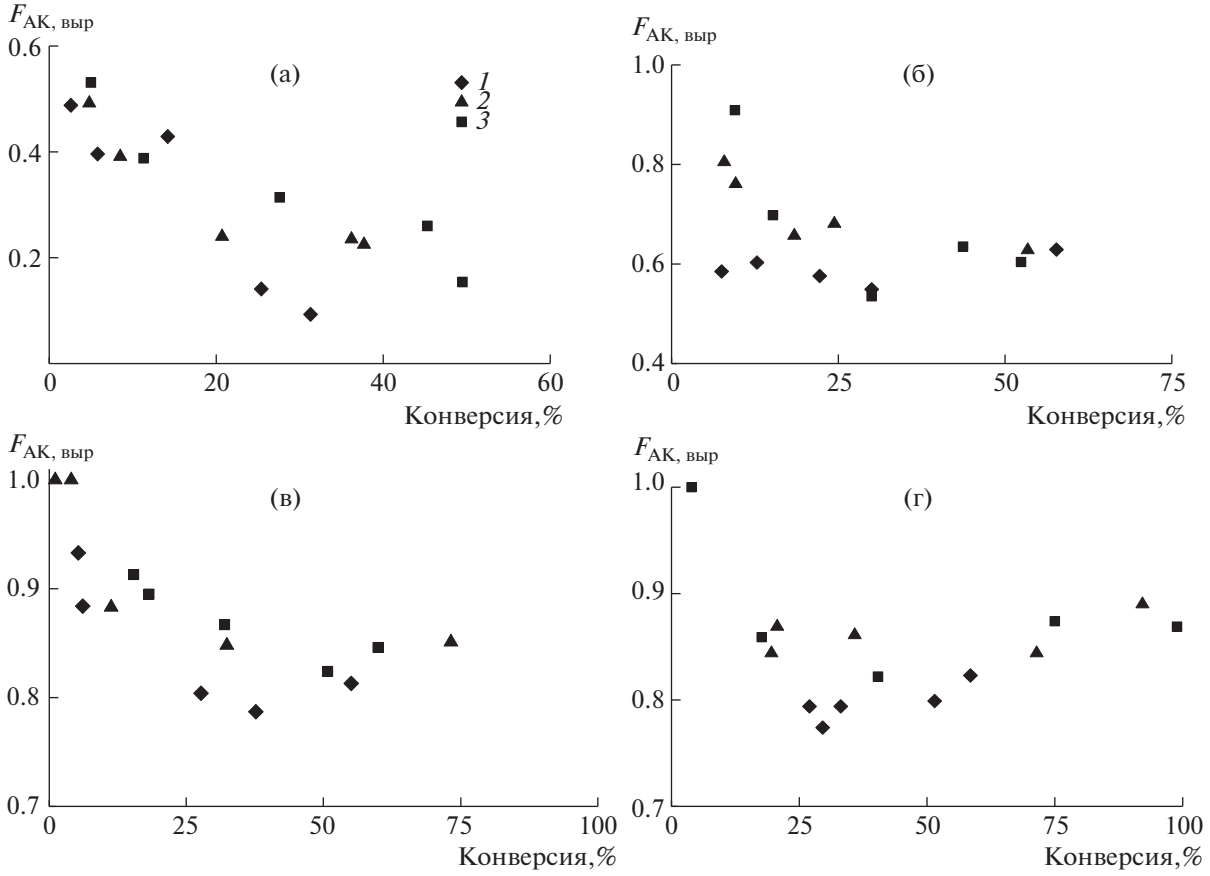


Рис. 4. Зависимость мольной доли звеньев АК в "выросшем" сополимере от конверсии для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (*1*), В (*2*) и С (*3*).

полиОПЦ-агентов протекает по ОПЦ-механизму.

На рис. 5 для примера приведены нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров образующихся в ДМФА из мономерной смеси стирол : АК = 90 : 10 мол. % под действием полиОПЦ-агентов А, В и С. Все продукты сополимеризации характеризуются унимодальным ММР, а исходный полиОПЦ-агент быстро расходуется в сополимеризации. Оказалось, что с повышением содержания АК в мономерной смеси эффективность ОПЦ-агента немного понижается; это проявляется в уменьшении скорости его расхода с конверсией мономера. Подобные закономерности присущи всем системам независимо от состава исходного полиОПЦ-агента.

Зависимости M_n и $Đ$ от конверсии мономеров приведены на рис. 6. Для всех изученных систем ММ линейно растет с увеличением конверсии мономеров. Различие в наклоне и значении ММ сополимеров, полученных из мономерной смеси разного состава, может быть вызвано следующими факторами: разной концентрацией мономеров (в зависимости от соотношения АК и растворителя) и разным составом сополимеров (ММ рассчитывали по стандартам ПММА).

Дисперсность сополимеров по ММ или не изменяется в ходе процесса для систем с избытком стирола в мономерной смеси, или проходит через максимум. Сополимеры, выделенные на предельных конверсиях, характеризуются относительно узким ММР ($Đ$ = 1.3–1.5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что сополимеризация стирола и АК под действием полиОПЦ-агентов происходит по ОПЦ-механизму. Ранее было показано, что при сополимеризации этих мономеров под действием симметричных тритиокарбонатов рост макромолекулы происходит с двух сторон путем внедрения мономера между концевым мономерным звеном и атомом серы тритиокарбонатной группы [20]. Это означает, что в исследуемых системах образуются триблок-сополимеры, в которых концевыми блоками являются фрагменты исходного сополимера – полиОПЦ-агента, а центральным – статистический сополимер "выросшего" сополимера. Следовательно, варьируя строение полиОПЦ-агента и состав мономерной

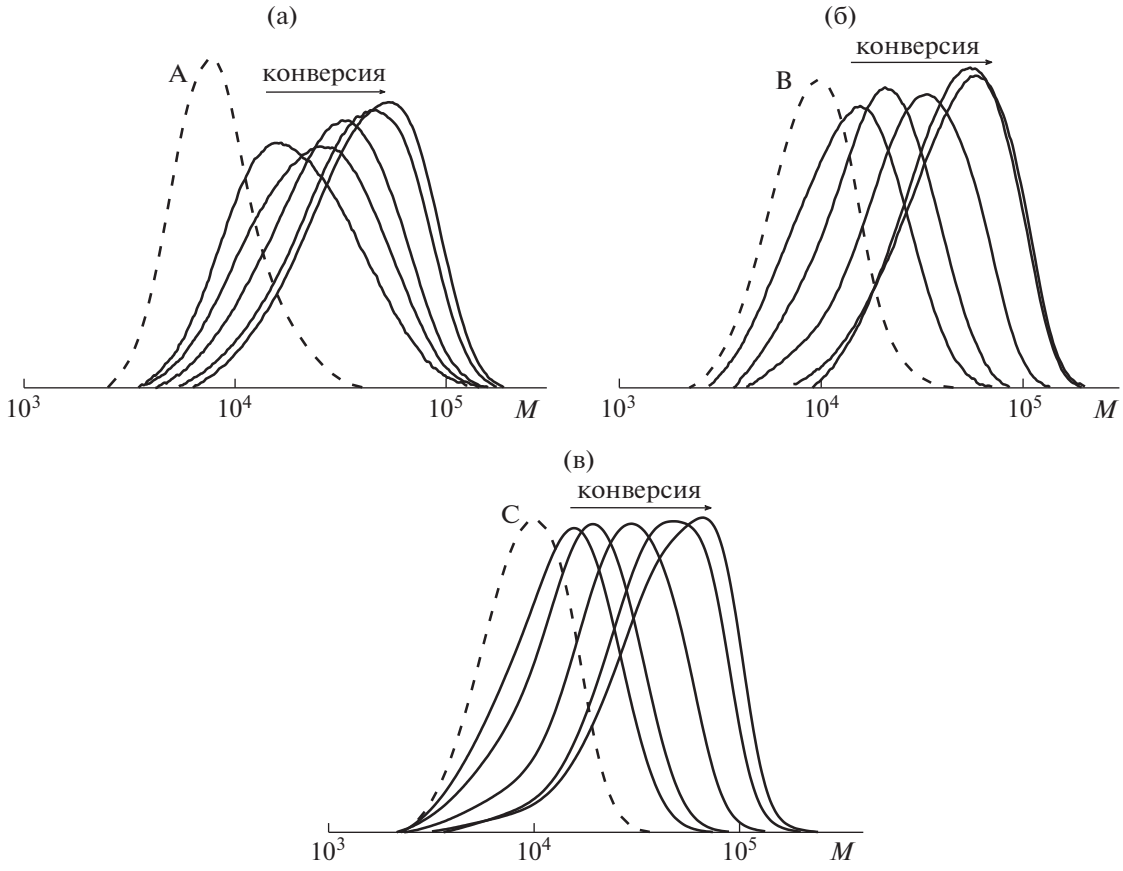


Рис. 5. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров, полученных в ДМФА из реакционных смесей с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 под действием полиОПЦ-агентов А (а), В (б) и С (в). T = 80°С, [ДАК] = 10^{-3} моль/л, [А] = [В] = [С] = 6×10^{-3} моль/л, мольное соотношение [АК] : [ДМФА] = 1 : 3 (а, б) и 1 : 1.6 (в).

смеси, при проведении сополимеризации стирола и АК в полярном растворителе ДМФА можно получить широкий спектр триблок-сополимеров, состоящих из блоков сополимеров разного строения.

Сравнение результатов синтеза систем в растворителях различной полярности позволяет сделать общий вывод о том, что состав сополимерных агентов передачи цепи оказывает непосредственное влияние на состав и строение образующихся сополимеров. Это наделяет ОПЦ-сополимеризацию новыми возможностями для управления микроструктурой цепи.

Влияние химического состава центрального и ОПЦ блоков на физико-химические свойства синтезированных сополимеров

Обычно химическая природа концевых групп (фрагментов молекулы низкомолекулярного инициатора) не влияет на комплекс физико-химических свойств синтезируемых высокомолекулярных полимеров. Совсем другая ситуация наблюдается при использовании полимерного ОПЦ-агента. В данном случае вместо концевой группы мы имеем олигомерные фрагменты другого химического состава, присоединенных к концам синтезируемой макромолекулы (средняя длина концевого ОПЦ-фрагмента порядка 40 звеньев, длина центрального блока превышает длину ОПЦ-фрагмента в 3–15 раз). Следовательно, возникает вопрос о влиянии химической природы и длины концевого ОПЦ-фрагмента на комплекс свойств полученного полимера, изучение данного вопроса составило одно из направлений настоящей работы.

Описанная выше методика позволяет синтезировать триблок-сополимеры с узким ММР, в которых центральный (“выросший”) и концевые блоки представляют собой сополимеры различного состава из одного набора мономерных звеньев. Независимое варьирование составов центрального блока и ОПЦ-фрагмента (концевых блоков) позволяет выявить роль химической природы ОПЦ-фрагмента в проявлении физико-химических свойств синтезированных сополимеров.

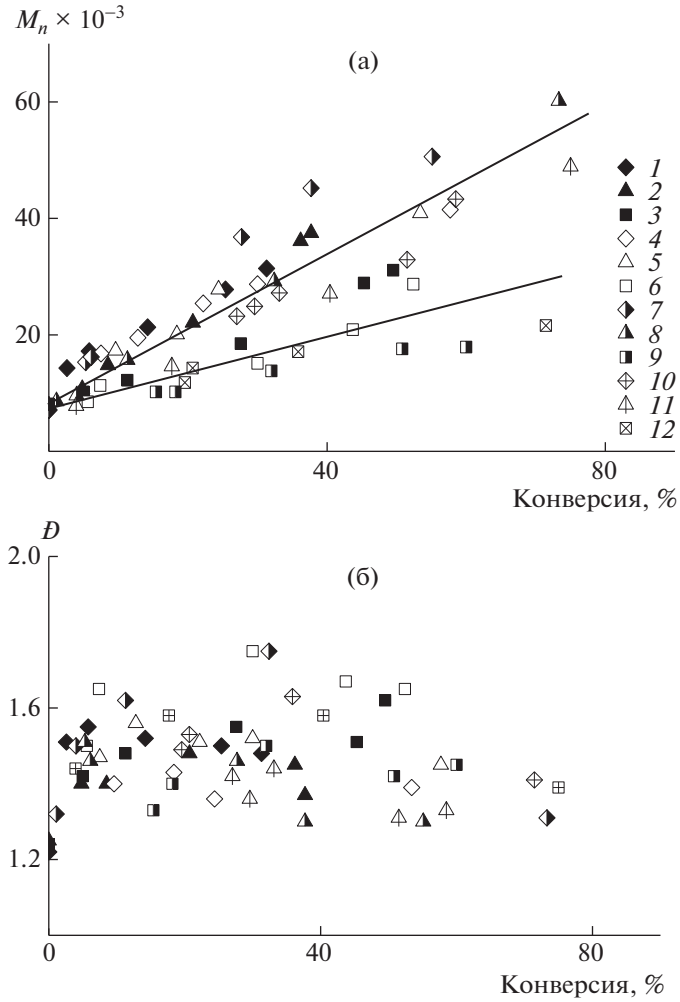


Рис. 6. Зависимости M_n (а) и дисперсности $Đ$ (б) от конверсии мономеров для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (*1–9*) и 1,4-диоксане (*10–12*) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (*1–3*), 50 : 50 (*4–6*) и 10 : 90 (*7–12*) под действием полиОПЦ-агентов А (*1*, *4*, *7*, *10*), В (*2*, *5*, *8*, *11*) и С (*3*, *6*, *9*, *12*). T = 80°С, [ДАК] = $= 10^{-3}$ моль/л, [А] = [В] = [С] = 6×10^{-3} моль/л, мольное соотношение [АК] : [растворитель] = 1 : 3 (*1–6*) и 1 : 1.6 (*7–12*); растворитель ДМФА (*1–9*) и 1,4-диоксан (*10–12*).

Для физико-химических исследований были использованы блок-сополимеры серии А (избыток гидрофильных звеньев АК в концевых блоках, ~84 мол. %) и сополимеры серии С (избыток гидрофобных звеньев стирола в концевых блоках, ~75 мол. %), синтезированные на предельных конверсиях (рис. 2), характеристики которых приведены в табл. 3. Для каждой серии состав центрального блока варьировался в широких пределах от 9 до 85 мол. % звеньев АК. В качестве изучаемых физико-химических свойств были выбраны агрегативная устойчивость сополимеров в неселективном растворителе (ДМФА) при добавлении в раствор осадителя стирольных звеньев (0.1 Н водный раствор HCl) и смачиваемость водой полимерных пленок, полученных на межфазной границе стекло–воздух.

Таблица 3. Характеристики триблок-сополимеров стирола и акриловой кислоты общей структуры поли(стирол–*со*–АК)–*блок*–поли(стирол–*со*–АК)–*блок*–поли(стирол–*со*–АК)

ПолиОПЦ	$F_{АК}$, мол. %	Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$F_{АК}^{общ}$, мол. %	$F_{АК}^{выр}$, мол. %
А	84.0	А1	31.4	25.1	9.3
	84.0	А2	41.5	66.6	62.9
	84.0	А3	50.6	81.7	81.3
С	24.9	С1	49.5	19.0	15.4
	24.9	С2	28.7	54.9	60.4
	24.9	С3	17.9	77.0	84.6

На рис. 7 представлены кривые турбидиметрического титрования растворов сополимеров в ДМФА осадителем в виде зависимости мутности системы τ ($\tau = (I_0 - I)/I_0$, где I_0 – интенсивность

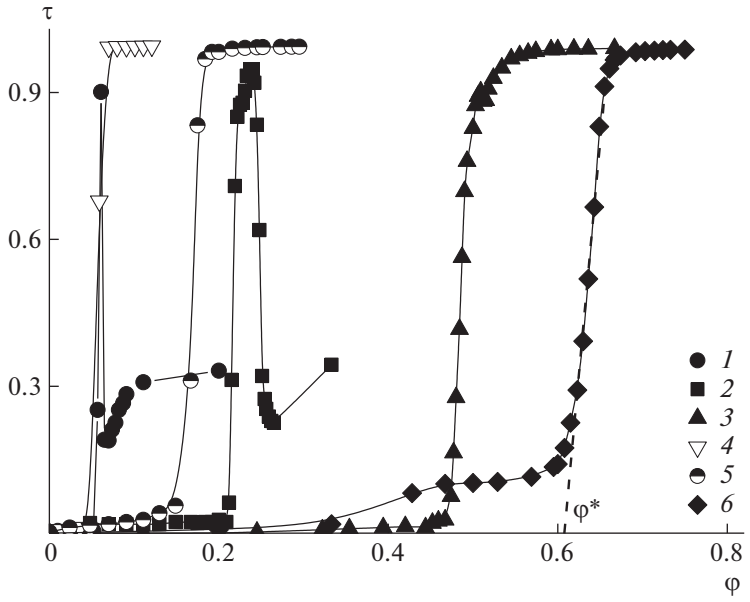


Рис. 7. Зависимость мутности τ растворов сополимеров АК и стирола в ДМФА от объемной доли осадителя (0.1 н водный раствор HCl) для А1 (*1*), А2 (*2*), А3 (*3*), С1 (*4*), С2 (*5*) и С3 (*6*).

падающего света, I – интенсивность света, прошедшего через раствор) от объемной доли осадителя φ. Видно, что для всех исследованных сополимеров при превышении объемной доли осадителя некоторого порогового значения φ* (значение φ* определяли экстраполяцией участка резкого возрастания мутности до пересечения с осью абсцисс, как показано на рис. 7 для С3) происходит резкий рост мутности системы. Это обусловлено ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к стирольным звеньям, вследствие чего сополимер выделяется в отдельную фазу. Из рис. 7 следует, что значения φ* сополимеров разного состава могут существенно отличаться. Например, для А1 и С1 (содержание звеньев АК в центральном блоке 9–15 мол. %) φ* ~ 0.05, а для А3 и С3 (содержание звеньев АК в центральном блоке 81–85 мол. %) φ* > 0.45. Зависимость величины φ* от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера ($F_{АК}^{выр}$) представлена на рис. 8. Отметим, что состав центрального блока близок к среднему составу сополимера и отличается от него не более, чем на 0.4–7.6%, за исключением А1, где это различие достигает почти 16%. Из рис. 8 можно заключить, что способность блок-сополимеров сохранять агрегативную устойчивость в растворе при введении осадителя определяется прежде всего составом центрального блока. Она монотонно возрастает с увеличением содержания АК в центральном блоке и практически не зависит от состава концевых блоков (исходного полиОПЦ-агента). Например, сополимеры А1 и С1, имеющие близкий состав центрального блока, характеризуются близкими значениями φ*, несмотря на сильное различие составов их концевых блоков. То же можно констатировать и для пар А2 и С2, А3 и С3. Хотя химический состав концевого блока практически не влияет величину φ*, характер агрегации макромолекул сополимера после высаживания (φ ≥ φ*) может существенно зависеть от его природы. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Как видно на рис. 7, для образца А1 зависимость мутности от объемной доли осадителя проходит через максимум и стабилизируется на относительно небольшой величине τ ~ 0.3. Подобное поведение свидетельствует об ограниченной агрегации, обусловленной в случае амфифильных блок-сополимеров формированием полимерных мицелл [27]. Такие мицеллы образованы множеством макромолекул и состоят из “нерастворимого” ядра и лиофилизирующей короны [28, 29]. Для А1 ядро должно состоять из звеньев центрального блока (90.7 мол. % стирола), не растворимого при φ ≥ 0.05, а лиофилизирующая корона – звеньями концевых блоков (84 мол. % АК), сохраняющими растворимость при низких значениях φ (растворимость концевого блока А1 должна быть не ниже растворимости близкого к нему по составу сополимера А3, т.е. не ниже φ ~ 0.5). Способность сополимера А1 к микрофазовому разделению блоков при испарении растворителя можно также наблюдать визуально методом АСМ (рис. 9). Для А1 разница в составах центрального и концевых блоков довольно значительна – 9 и 84 мол. % АК и равна ~75 мол. % звеньев АК. Рассмотрим, что произойдет при выравнивании состава блоков. Для образца А2 эта разница существенно меньше – порядка

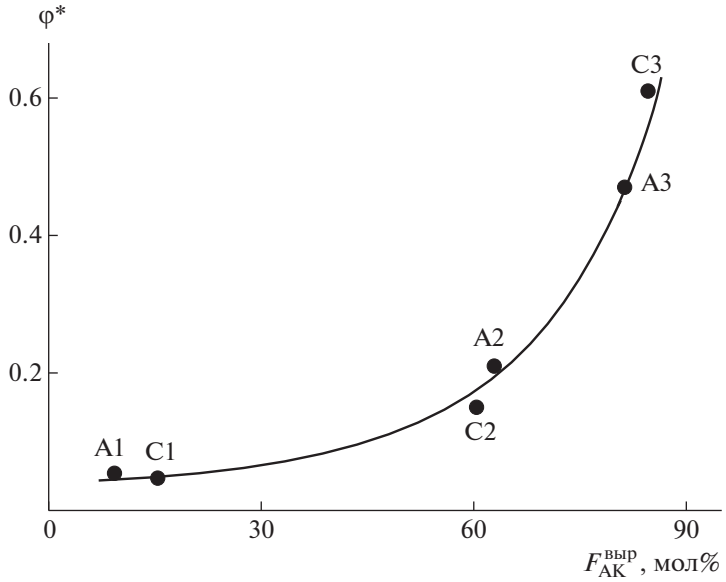


Рис. 8. Зависимость величины φ* от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера ($F_{AK}^{выр}$).

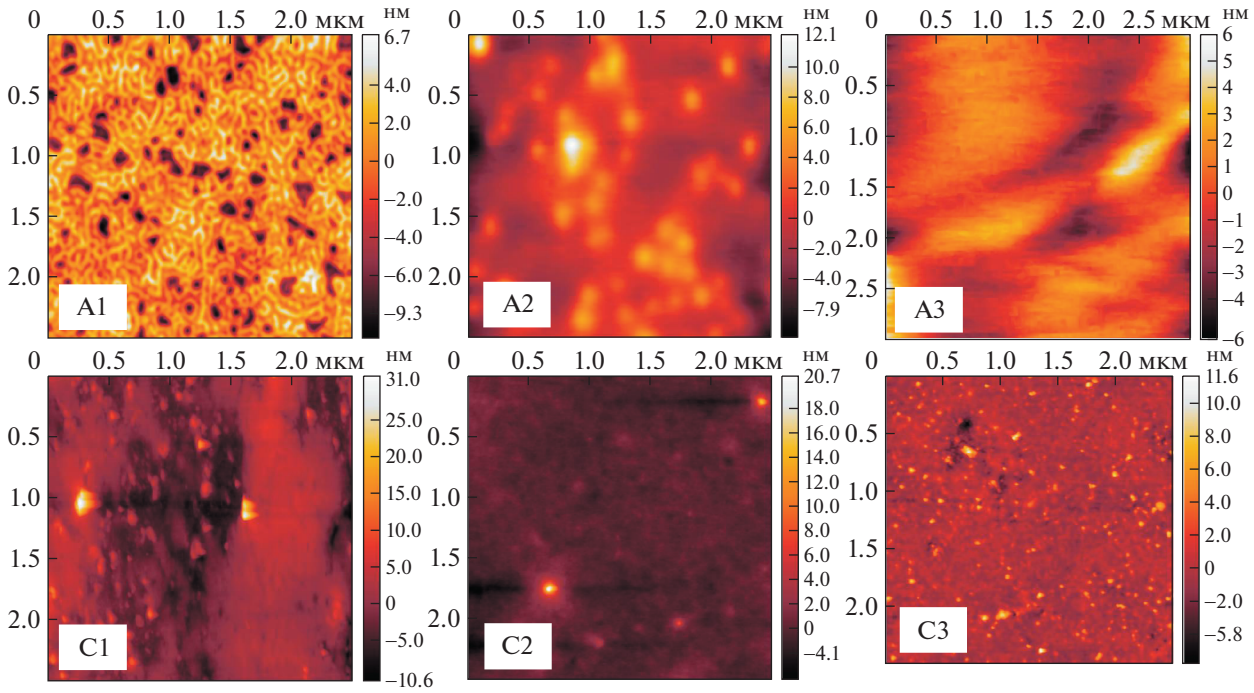


Рис. 9. Изображения, полученные методом АСМ для тонких пленок, сформированных из разбавленных растворов блок-сополимеров в ДМФА.

20 мол. % (84 мол. % АК в концевых и 63 мол. % АК в центральном блоке). Для этого сополимера мы также наблюдаем образование мицелл в растворе ДМФА при φ ≥ 0.2 (рис. 7, кривая *2*). Однако в менее "селективных" условиях, при испарении ДМФА на межфазной поверхности стекло–воздух, образования сегрегированных структур не наблюдается (рис. 9). Наконец, для образца А3 с практически одинаковым средним составом обоих блоков (84 мол. % АК в концевых и 81 мол. % АК в центральном блоке), нет ни мицеллообразования в растворе (рис. 7, кривая *3*), ни сегрегации блоков на поверхности раздела фаз (рис. 9).

Рассмотрим теперь блок-сополимеры серии С, у которых концевые блоки достаточно гидрофоб-

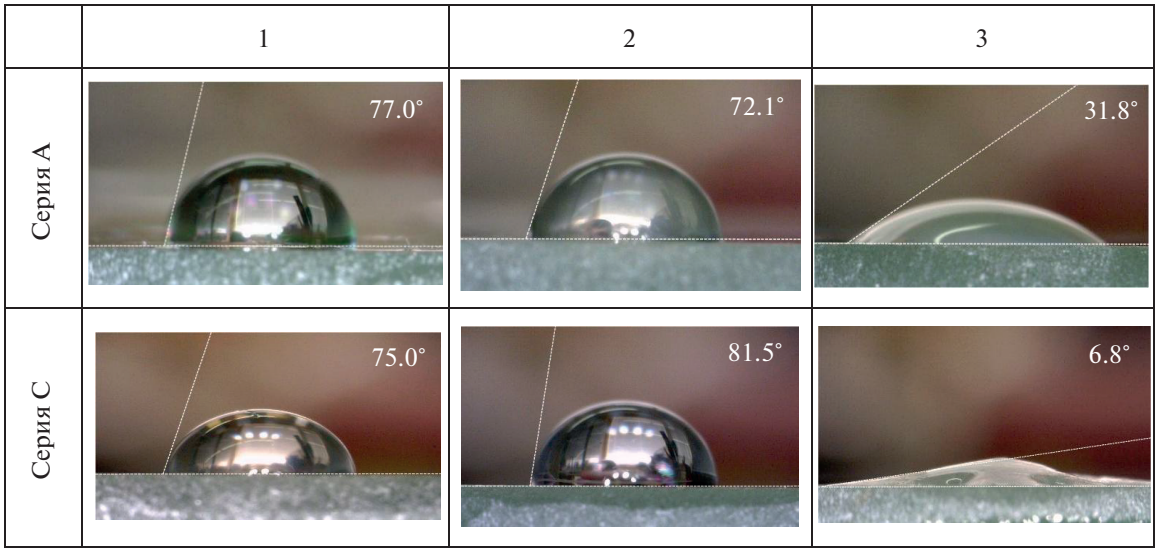


Рис. 10. Фотографии капель воды на поверхности пленок сополимеров стирола и акриловой кислоты. Пояснения в тексте.

ны (75 мол. % стирольных звеньев). У С1 составы центрального и концевых блоков довольно близки: 25 и 15 мол. % АК соответственно. Для этого сополимера не наблюдается ни мицеллообразования (рис. 7, кривая *4*), ни формирования видимых сегрегированных структур на поверхности межфазового раздела (рис. 9). Несмотря на увеличивающуюся разницу в составах концевых и центрального блоков при переходе от С1 к С2 и далее к С3, агрегативное поведение С2 и С3 не отличается от такового для С1 (рис. 7, кривые *5* и *6*; рис. 9). Подобное поведение свидетельствует об отсутствии межмакромолекулярной сегрегации блоков этих сополимеров в селективном растворителе и на поверхности раздела фаз.

На первый взгляд, отсутствие видимой сегрегации блоков для сополимеров С2 (25 мол. % АК в концевых и 60 мол. % АК в центральном блоке) и С3 (25 мол. % АК в концевых и 85 мол. % АК в центральном блоке) кажется нелогичным, учитывая результаты сополимеров серии А. Мы предполагаем, что для сополимера С3 и, возможно, С2, сегрегация есть, но из-за другой архитектуры указанных сополимеров, эта сегрегация носит не межмакромолекулярный, а внутримолекулярный характер. В данном случае сегрегация коротких гидрофобных блоков протекает внутри клубка из центрального гидрофильного блока, и применяемыми нами методами исследований не фиксируется. Возможно, небольшой скачок мутности в растворе сополимера С3 вблизи $\varphi \sim 0.4$ (рис. 7, кривая *6*) является следствием такой внутримолекулярной сегрегации, однако окончательное решение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Изученные нами блок-сополимеры демонстрируют хорошую адгезию к гидрофильной поверхности (стеклу). Учитывая амфифильный характер синтезированных сополимеров, возникает вопрос о возможности их использования для гидрофобизации гидрофильной поверхности. Мы исследовали поведение капли воды на поверхности пленок блок-сополимеров на стеклянной подложке (рис. 10). Для исследованных блок-сополимеров характерен большой разброс краевых углов смачивания от 7° до 81°, а свойства поверхности сополимерных пленок меняются от существенно гидрофильных до существенно гидрофобных. На рис. 11 представлена зависимость величины краевого угла смачивания θ от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера ($F_{AK}^{выр}$). Видно, что величина краевого угла смачивания определяется составом центрального блока, при этом увеличение содержания АК в центральном блоке сопровождается уменьшением значения θ и прогрессирующей гидрофилизацией поверхности пленки. Из сравнения рис. 8 и 11 видна хорошая корреляция в изменении φ^* и θ как функции $F_{AK}^{выр}$: резкий нелинейный рост φ^* и резкое нелинейное уменьшение значения β наблюдаются в области изменения составов $F_{AK}^{выр} \geq 0.6$. Такое резкое усиление гидрофильных свойств при содержании ионогенных звеньев больше 60 мол. % является характерным свойством ионогенных амфифильных блок-сополимеров [30].

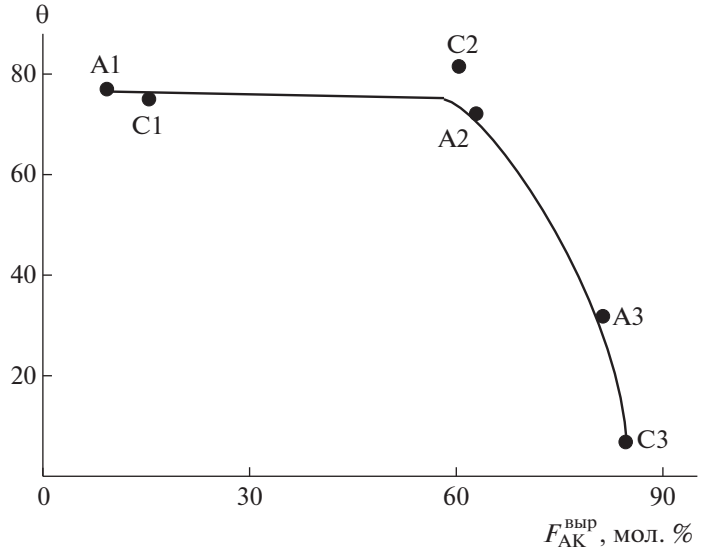


Рис. 11. Зависимость краевого угла смачивания от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что сополимерные ОПЦ-агенты, первоначально синтезированные с использованием БТК, являются эффективными участниками контролируемой радикальной сополимеризации. Образуемые при этом продукты представляют собой триблок-сополимеры из центрального блока вновь синтезированной макромолекулы, по обоим концам которой ковалентно связываются фрагменты исходного сополимерного ОПЦ-агента. Если степень полимеризации центрального блока много больше степени полимеризации концевых блоков, то средний состав и базисные физико-химические свойства синтезированных сополимеров будут задаваться составом центрального блока и легко прогнозируемы. Вместе с тем наличие концевых коротких блоков отличного химического состава, не меняя основных свойств синтезируемого сополимера, может придавать ему дополнительные свойства, например, способность с микрофазовому разделению в селективных средах и на границе раздела фаз. Также очевидно, что подобные концевые блоки могут быть использованы для повышения совместимости синтезированных сополимеров с другими полимерами и низкомолекулярными наполнителями, что может послужить основой для создания композиционных полимерных материалов с повышенным сродством между химически разнородными компонентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-90096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lutz J.-F., Ouchi M., Liu D.R., Sawamoto M.* // Science 2013. V. 341. P. 1238149.
2. *Badi N., Lutz J.-F.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 3383.
3. *Ouchi M., Badi N., Lutz J.-F., Sawamoto M.* // Nature Chem. 2011. V. 3. P. 917.
4. *Lutz J.-F.* // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 55.
5. *Shim S.-H., Ham M., Huh J., Kwon Y.-K., Kwark Y.-J.* // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 5449.
6. *Brummelhuis N., Weck M.* // ACS Symp. Ser. 2015. V. 1187. P. 269.
7. *Emaldi I., Hamzehlou S., Erkizia E., Sanchez Dorado J., Etxeberria A., Leiza J.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 8. P.1000.
8. *Zhang Z., Zeng T.-Y., Xia L., Hong C.-Y., Wu D.-C., You Y.-Z.* // Nature Commun. 2018. V. 9. P. 2577
9. *De Neve J., Haven J.J., Maes L., Junkers T.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 4692.
10. *Semsarilar M., Abetz V.* // Macromol. Chem. Phys. 2021. V. 222. 2000311.
11. *Miyajima M., Satoh K., Horibe T., Ishihara K., Kamigaito M.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 44. P. 18955.
12. *Bera D., Sedlacek O., Jager E., Pavlova E., Vergaelen M., Hoogenboom R.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 5116.
13. *Mochizuki S., Ogiwara N., Takayanagi M., Nagaoka M., Kitagawa S., Uemura T.* // Nature Commun. 2018. V. 9. P. 329.
14. *Natalello A., Hall J.N., Eccles E.A.L., Kimani S.M., Hutchings L.R.* // Macromol. Rapid. Commun. 2011. V. 32. P. 233.
15. *Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G.* Block Copolymers: Synthesis Strategies, Physical Properties, and Applications. Hoboken: Wiley, 2003.

16. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
17. Controlled and Living Polymerizations: from Mechanisms to Applications / Ed. by *K. Matyjaszewski, A.H.E. Muller*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh& Co., 2009.
18. Handbook of RAFT Polymerization /Ed. by *C. Barner-Kowollik*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh& Co., 2008.
19. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
20. *Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 3. P. 197.
21. *Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 14300.
22. *Mineeva K.O., Osipova N.I., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Medentseva E.I., Serkhacheva N.S., Lysenko E.A., Chernikova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 630.
23. *Moskowitz J.D., Wiggins J.S.* // Polymer. 2016. V. 84. P. 311.
24. *Toms R.V., Balashov M.S., Gerval'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
25. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
26. *Nečas D., Klapetek P.* // Central Eur. J. Phys. 2012. V. 10. P. 181–188.
27. *Reiss G.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 7. P. 1107.
28. Developments in Block Copolymer Science and Technology / Ed. by *I.W. Hamley*. Hoboken: Wiley, 2004.
29. *Mai Y., Eisenberg A.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 18. P. 5969.
30. *Lysenko E.A., Kulebyakina A.I., Chelushkin P.S., Rumyantsev A.M., Kramarenko E.Yu., Zezin A.B.* // Langmuir. 2012. V. 28. № 49. P. 17108.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 469–478

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:532.731

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В *N*-МЕТИЛМОРФОЛИН-*N*-ОКСИДЕ В ОТСУТСТВИЕ И ПРИСУТСТВИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2021 г. Е. Э. Пальчикова[a,*], И. С. Макаров[a], М. И. Виноградов[a], Л. К. Голова[a], Г. К. Шамбилова[b], В. Г. Куличихин[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

[b] *НАО "Атырауский университет имени Х. Досмухамедова" 060011 Казахстан, Атырау, Студенческий пр., 212, Россия*

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

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.
После доработки 05.08.2021 г.
Принята к публикации 19.08.2021 г.

С помощью метода оптической микроскопии в широком диапазоне температуры изучена кинетика растворения сополимера акрилонитрила в различных кристаллогидратах *N*-метилморфолин-*N*-оксида и в 12%-ном растворе целлюлозы в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде. Скорость и особенности процесса растворения определены гидратной формой растворителя. В приложении кинетики реакции первого порядка рассчитана энергия активации растворения исследуемых систем. Кинетические характеристики растворения полиакрилонитрила и целлюлозы в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде могут быть положены в основу нахождения оптимальных температурно-временных параметров процесса получения совместных растворов полиакрилонитрила и целлюлозы, а также новых композитных прекурсоров углеродных волокон.

DOI: 10.31857/S2308113921060218

В настоящее время основными промышленными полимерами, используемыми для формования прекурсоров углеродных волокон, являются полиакрилонитрил и целлюлоза. Углеродные волокна на основе этих полимеров обладают уникальными характеристиками: высокой прочностью и модулем упругости при относительно низкой плотности, высокой стойкостью к химическим реагентам, прекрасными теплозащитными характеристиками, высокой климатической стабильностью [1, 2]. Основными сферами применения углеродных волокон традиционно остаются автомобилестроение, аэрокосмическое и специальные производства, строительство, спортивный инвентарь [3], но также выделяются относительно новые, например, – получение высокопрочных композиционных материалов методом 3D-печати [4].

К сожалению, сополимеры стандартного состава (90–95% акрилонитрила, 5–7% метилакрилата и 1.5–2.0% акриловой или итаконовой кислот) считаются неплавкими, и их переработка в волокна возможна только через растворы. Высокая полярность макромолекул ПАН ограничивает круг пригодных органических растворителей, наиболее популярными из которых являются апротонные [5, 6] – диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид и *N*-метилпирролидон (**МП**) [7–10]. Применяя эти растворители, обычно получают растворы с концентрацией порядка 18% (табл. 1). Дальнейшее увеличение содержания ПАН в системе приводит к высоким значениям вязкости, а следовательно, к трудностям при переработке высококонцентрированных растворов [6].

Необходимо отметить, что перечисленные выше растворители обладают некоторыми недостат-

Таблица 1. Предельная концентрация ПАН в апротонных растворителях

Растворитель	Предельная концентрация раствора ПАН, мас. %	Типичная концентрация прядильного раствора, мас. %
ДМФА, ДМСО [5, 11]	20–32	18–20
ММО [12]	20–55	20–40

ками, среди которых высокая упругость паров, токсичность, нестабильность растворов вследствие гигроскопичности, трудность регенерации и другими [12, 13]. Высокая гигроскопичность ДМСО требует специальных герметичных условий приготовления растворов, так как при содержании воды более 5% раствор становится гелеобразным. Растворы ПАН в водном роданите натрия ведут себя стабильнее, но их использование вызывает коррозию металлов, что требует специального оборудования для их переработки [14].

Проведенные ранее исследования [15, 16] показали, что полярный, донорный растворитель *N*-метилморфолин-*N*-оксид (**ММО**) – наиболее эффективный прямой растворитель целлюлозы – обладает высокой растворяющей способностью и по отношению к сополимерам ПАН различной природы. ММО является экологически чистым растворителем и позволяет получать высококонцентрированные растворы ПАН, содержащие до 50% полимера.

Изучение механизма растворения ПАН в ММО [17, 18] позволило установить, что в процессе твердофазной активации системы ПАН–ММО и при последующем переводе ее при нагревании в вязкотекучее состояние протекают реакции комплексообразования, причем доминирует взаимодействие между электроноакцепторными карбоксильными группами ПАН и электронодонорной высокополярной N → O-связью молекул ММО [19]. При значениях температуры выше 120°C в растворах ПАН в ММО происходят необратимые изменения в химическом строении макромолекул ПАН, свидетельствующие об образовании циклических структур группами CN и формировании в макромолекулах ПАН областей полисопряжения [20, 21]. Регулирование глубины этого процесса позволяет, по крайней мере, частично провести термоокислительную стабилизацию ПАН еще в растворе, а не в волокне–прекурсоре.

Процесс растворения полимера фактически является первой и одной из важнейших стадий формования волокон. Дело в том, что от качества раствора зависят и его реологические свойства, и способность к струеобразованию (так называемая прядомость), и стабильность процесса формования, и свойства получаемого волокна. С практической точки зрения, это связано с аппаратурным оформлением процесса, энергозатратами на его проведение, т.е. с экономикой в целом. Законы термодинамики позволяют определить направление процесса, его начальный и конечный пределы, также оценить фазовые состояния как исходной бинарной системы, так и образующегося свежесформованного волокна. Однако термодинамика не дает ответы на вопросы о скорости и стадийности процесса. Определение механизма и скорости процесса растворения – основные задачи кинетики, а их успешное выполнение позволит решить проблемы в целом.

Анализ литературы показал, что к настоящему моменту, в отличие от работ по исследованию кинетики процесса растворения целлюлозы в ММО [22–25], полностью отсутствуют данные о кинетике растворения сополимеров ПАН в ММО. Изучение кинетических особенностей растворения ПАН дает возможность определить не только особенности процесса для бинарной системы, но и развить идеологию получения совместных растворов ПАН и целлюлозы в общем растворителе – ММО, что исключительно важно для представления и использования новых гибридных прекурсоров углеродных волокон.

В этой связи, целью данной работы является изучение кинетических особенностей растворения тройного сополимера ПАН не только в различных кристаллогидратах ММО, но и в растворе целлюлозы в ММО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения процессов растворения применяли тройной сополимер ПАН (Общество с ограниченной ответственностью “Саратоворгсинтез”) следующего состава: 93.0% акрилонитрила, 5.7% метилакрилата и 1.3% итаконовой кислоты в виде штапельного волокна “Нитрон”. Растворителем ПАН выступал *N*-метилморфолин-*N*-оксид (“Demochem”, Китай) с различным содержанием воды: в случае моногидратной формы при содержании воды 13.3 мас. % (температура плавления $T_{пл}$ ~ 76°C), для высокоплавкой формы ММО концентрация воды составляла 10.1 мас. % ($T_{пл}$ = 110–120°C). Для подавления деструкционных процессов при приготовлении растворов использовали пропилгаллат ~0.5% (“Sigma-Aldrich”, США). Целлюлоза Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (Россия) со степенью полимеризации 600, влагосодержанием ~8 мас. % и содержанием основной фракции (α-целлюлозы) ~94% служила для приготовления 12%-ного раствора в ММО путем твердофазного растворения [22].

Содержание воды в ММО устанавливали методом титрования по Фишеру (“ЭКСПЕРТ-007М”, Россия), а также по точке плавления растворителя, определенного с помощью метода ДСК на калориметре DSC-2920 (“TA Instruments”, США).

Для нахождения кинетических параметров растворения ПАН в ММО применяли метод оптической микроскопии [23, 26]. Диаметр волокон предварительно измеряли на микроскопе “БИОМЕД–6ПО” (“Биомед”, Россия). Волокна, окруженные порошком растворителя, помещали между предметным и покровным стеклами, далее

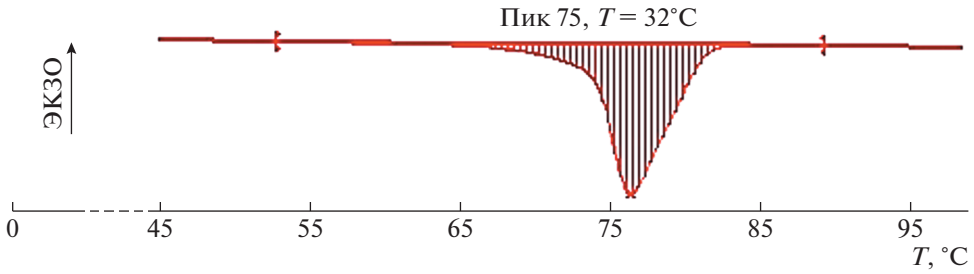


Рис. 1. Термограмма ДСК для моногидрата ММО.

стекла вставляли в герметичную кювету для минимизации контакта с окружающей средой. При нагревании образца до температуры плавления ММО волокно начинало растворяться, и изменение его геометрии регистрировали с помощью фотокамеры. Полученные фотографии анализировали в программном комплексе Imagej. По изменению количества (площади) полимера в рабочей области определяли его концентрацию в изначально дисперсионной среде. Полученные значения площади, выраженные в пикселях, пересчитывали в микроны. Площадь волокон S коррелирует непосредственно с их концентрацией C, позволяя задействовать метод начальных значений скорости [27], из которого следует, что скорость изменения площади образца ($r = -dS/dt$) определяет повышение концентрации полимера в растворе. Волокна разного диаметра позволяют варьировать концентрацию в процессе растворения, что дает возможность применять аппарат химической кинетики.

Как известно, процесс растворения ПАН в ММО, являясь результатом электронного донорно-акцепторного взаимодействия высокого энергетического порядка между полимером и высокополярным растворителем, имеет не только физическую, но и физико-химическую природу [19]. В этой связи, использование кинетического аппарата химических реакций для описания таких процессов, на первый взгляд, кажется недостаточно корректным. Однако основываясь на работах [28–30], посвященных выявлению и установлению определенной взаимосвязи химического типа взаимодействий с физическим, такой подход представляется достаточно обоснованным, тем более что процесс растворения, как и химические реакции, имеет необратимый характер.

Скорость химической реакции можно выразить следующим уравнением:

$$r = \pm\frac{dC_i}{dt}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация реагирующего вещества.

Скорость химической реакции – величина всегда положительная, поэтому, если она определяется по исходному веществу, концентрация которого убывает в процессе реакции, то правая часть должна быть отрицательной. Для установления порядка реакции обычно используют зависимости $\ln C$ от времени, позволяющие анализировать кинетику процесса растворения на основе уравнения химической реакции первого порядка:

$$-r = kC^a \quad (2)$$

Здесь k – константа скорости растворения, которая для реакции первого порядка имеет размерность обратного времени [31]; a – порядок реакции; r – скорость растворения; C – концентрация (площадь S) растворяющегося ПАН.

Важно отметить, что k значительно меняется в зависимости от температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени [32]. Согласно уравнению Аррениуса, зависимость константы скорости реакции k от температуры может быть описана следующим активационным выражением:

$$k = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (3)$$

где E – энергия активации [Дж/моль], A – предэкспоненциальный множитель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание воды в ММО влияет на его температуру плавления и растворяющую способность [33, 34]. В качестве экспресс-метода для определения температуры плавления ММО задействован метод ДСК. На рис. 1 представлена термограмма для моногидрата ММО с эндопиком плавления в области 76°C.

Определив с помощью метода Фишера содержание воды в ММО, была построена калибровочная зависимость, позволяющая быстро оценивать концентрацию воды в растворителе по его точке плавления. Так, используемый в работе моногидрат ММО содержит 13.3% воды, а высокоплавкий ММО – 10%.

Эволюция процесса растворения, а именно изменение площади образцов волокон ПАН во

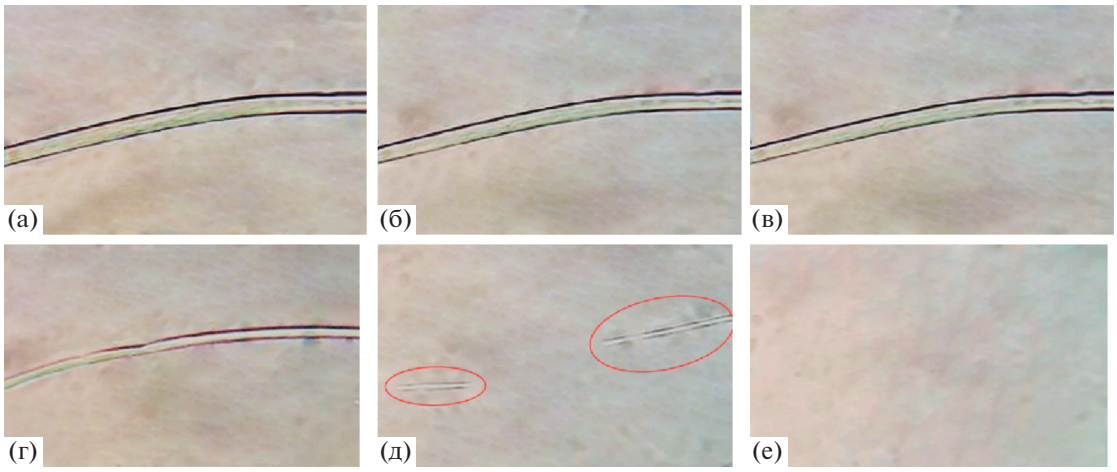


Рис. 2. Стадии растворения ПАН-волокна в моногидрате ММО при 85°С через 0.5 (а), 2 (б), 4 (в), 6 (г), 8.5 (д) и 9 мин (е).

времени при 80, 85, 90 и 95°С для моногидрата ММО и при 110, 115, 120 и 125°С для высокоплавкого ММО, была зафиксирована с помощью фотосъемки.

При использовании моногидрата ММО со временем диаметр волокна ПАН сначала равномерно уменьшается (рис. 2), а далее происходит фрагментация волокна, уменьшение толщины и длины фрагментированных остатков волокна вплоть до полного растворения. Продолжительность полного растворения до 10 мин.

В случае применения более реакционноспособного высокоплавкого ММО, процесс растворения ПАН волокна протекает с гораздо более высокой скоростью. Детали процесса растворения ПАН в высокоплавком ММО рассмотрены ниже, а здесь имеет смысл остановиться на специфической особенности процесса.

Так, при контакте молекул растворителя с полимером, как и в системе целлюлоза–ММО, отсутствует стадия набухания, предшествующая растворению полимеров. Другими словами, образец при контакте с растворителем становится оптически прозрачным, но в размерах не увеличивается. По-видимому, большой размер молекул растворителя позволяет им проникать только в аморфные области структуры полимеров и скорость их диффузии в волокно сопоставима со скоростью взаимодействия группы N–O с функциональными группами полимеров (прежде всего, с карбоксильными и нитрильными), вызывающей растворение.

Кинетические параметры растворения ПАН в моногидрате ММО

Основным измеряемым параметром является площадь проекции волокна, которая была установлена с помощью программного обеспечения. Это привносит некоторую неточность в определение абсолютных размеров волокон и, особенно, их фрагментов, однако для целей данной работы она несущественна. На основании полученных данных построены зависимости изменения площади волокон различного начального размера в моногидрате ММО при разных значениях температуры (рис. 3а, 3в, 3д, 3ж). Далее, оценивая скорость уменьшения площади по начальному линейному участку зависимости $S = f(t)$ и принимая, что достигаемая в конце процесса растворения концентрация пропорциональна исходной площади волокон, были построены зависимости скорости растворения от концентрации (рис. 3б, 3г, 3е, 3з).

Полученные при температуре от 80 до 95°С первичные данные по изменению площади волокон (левый ряд графиков) использовались для расчета начальных значений скорости следующим образом. Для реакций первого порядка константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л, и концентрация экспоненциально зависит от времени [27]. Поэтому зависимости скорости от начальной концентрации в логарифмических координатах (правый ряд графиков) позволяют выявить такие параметры, как порядок реакции a и константу скорости k, которые входят в кинетическое уравнение (2).

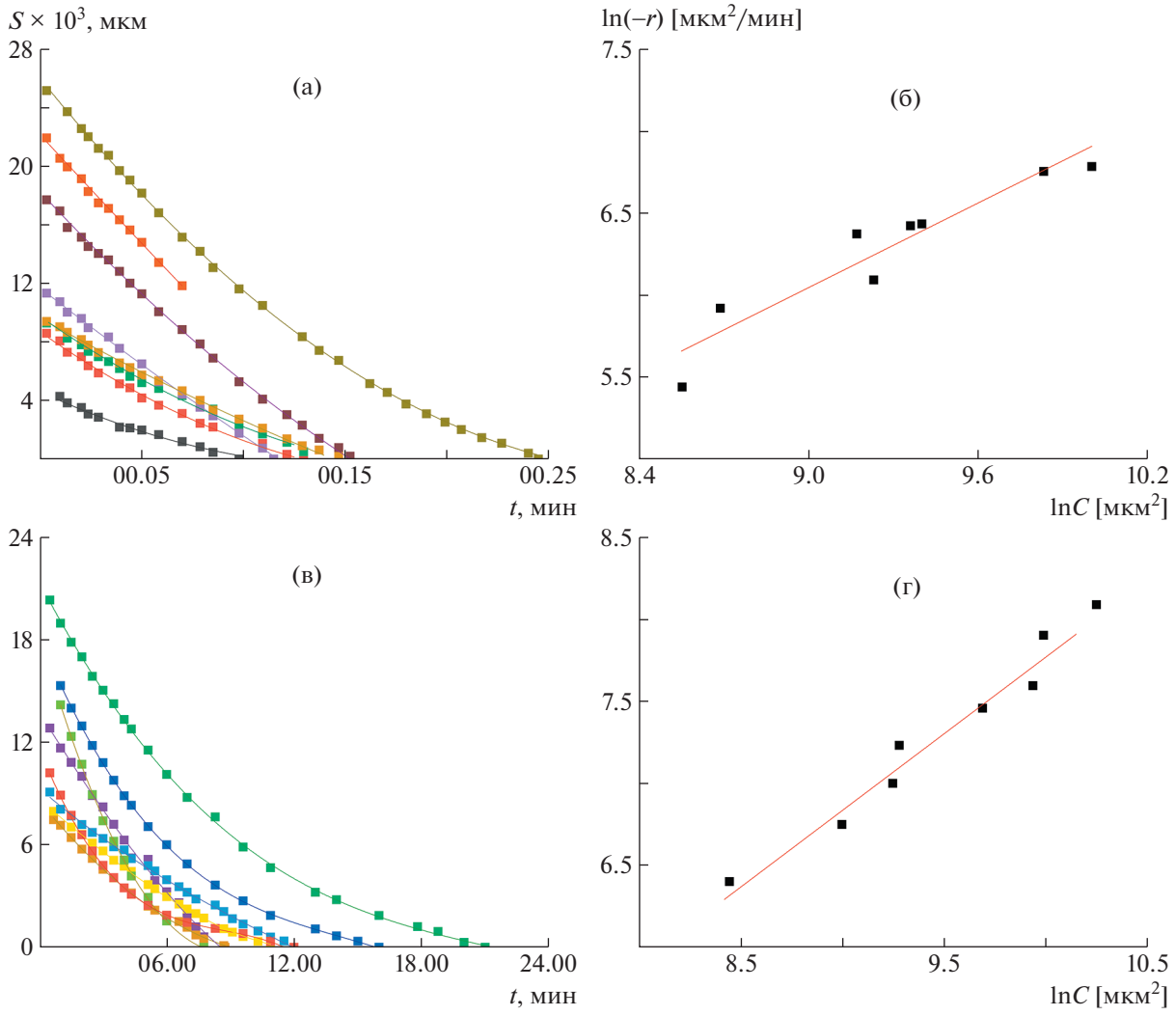


Рис. 3. Зависимости изменения площади волокна ПАН от времени и скорости растворения от начальной площади волокна ПАН при 80°C, где $y = 0.8599x - 1.6954$ и $R^2 = 0.6179$ (а, б); при 85°C, где $y = 0.9341x - 1.5744$ и $R^2 = 0.6738$ (в, г); при 90°C, где $y = 1.0439x - 1.4998$ и $R^2 = 0.6596$ (д, е); при 95°C, где $y = 1.052x - 1.3977$ и $R^2 = 0.672$ (ж, з).

Полученные значения были проанализированы в зависимости от температуры в координатах уравнения (3) (рис. 4).

Обобщенные результаты кинетического исследования растворения ПАН волокон в моногидрате ММО приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, представленные выше кинетические параметры, с небольшим разбросом значений, указывают на первый порядок "реакции" процесса растворения. Значения констант скорости согласуются с порядком реакции.

Кинетические параметры растворения ПАН в высокоплавком ММО

По аналогии с использованным подходом к анализу кинетики растворения волокон ПАН в моногидрате ММО исследован процесс растворения тех же волокон в высокоплавком ММО. Как уже упоминалось выше, растворение в высоко-

Таблица 2. Кинетические характеристики процесса растворения волокон ПАН в моногидрате ММО

T, °C	a	k, мин$^{-1}$	A	E, кДж/моль
80	0.86	0.17	281.0	21.5
85	0.93	0.21		
90	1.04	0.22		
95	1.05	0.24		

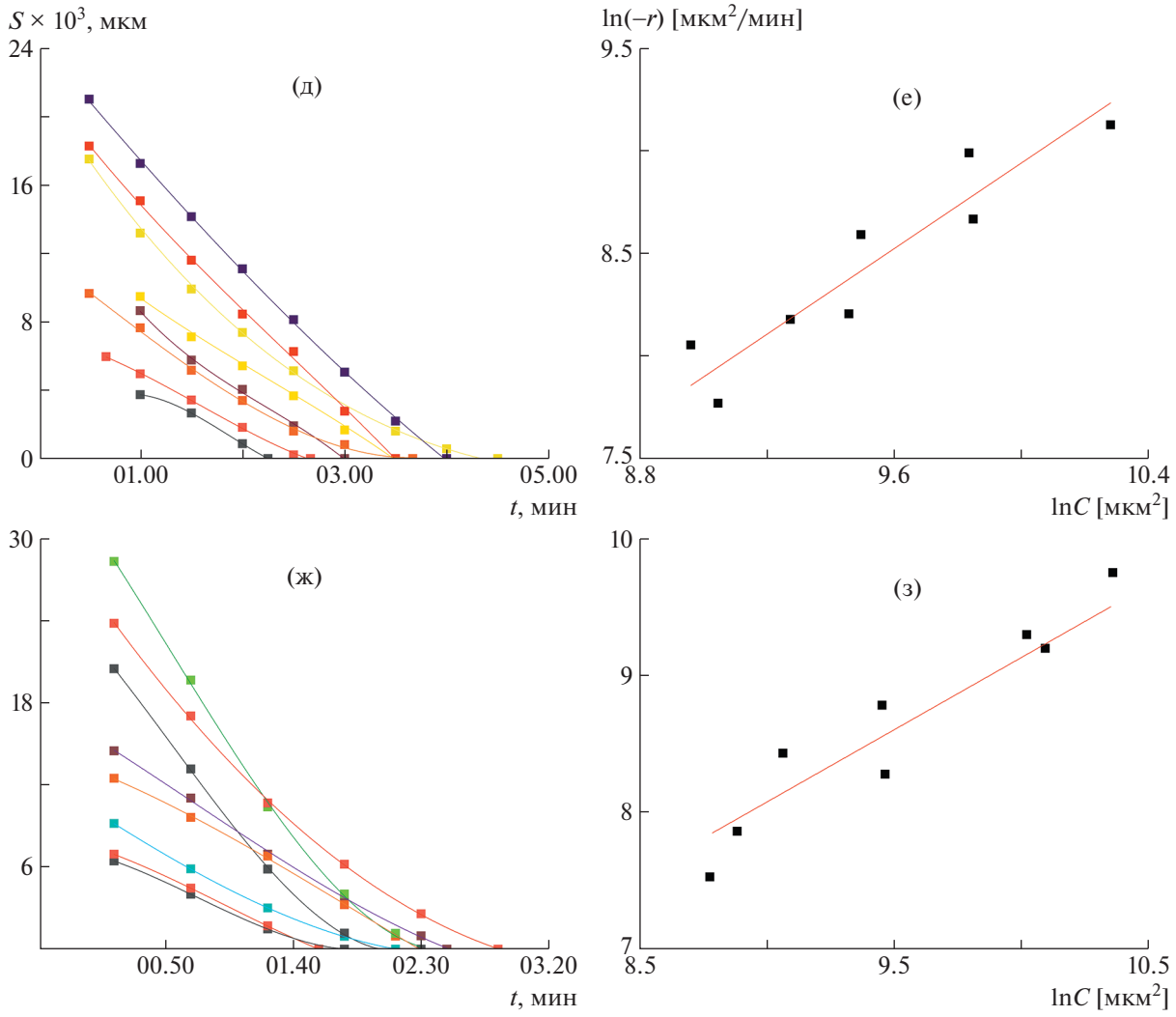


Рис. 3. Окончание

плавком растворителе проходит гораздо быстрее, чем в моногидрате ММО, и характер изменения формы растворяемого волокна не столь плавный, нежели в первом случае. В данном случае можно свидетельствовать о “варикозности”, появляющейся с первых мгновений взаимодействия волокна с растворителем (рис. 5).

Причина формирования столь неровной поверхности обусловлена активностью растворителя и аморфно-кристаллической природой ПАН в волокне. Прежде всего, растворитель проникает в аморфную фазу, содержание которой примерно одинаково по длине волокна. Чтобы не повторять кинетические кривые для всех исследованных значений температуры (110, 115, 120 и 125°C), так как они однотипны, приведем в качестве рассмотрения только одну – 120°C и, следуя разработанному ранее аппарату, зависимость скорости процесса от концентрации сформированного раствора (рис. 6).

Среднее время растворения моноволокна ПАН в высокоплавком ММО составляет 25–30 с, что практически в 20 раз быстрее, чем в случае моногидрата ММО. Таким образом, переход от моногидратной к высокоплавкой форме растворителя приводит к повышению скорости растворения и изменению характера протекания процесса, т.е. кинетика процесса растворения ПАН лимитируется донорной активностью ММО по отношению к полимеру.

Оценка энергии активации процесса растворения была проведена так же, как и в предыдущем случае (рис. 7).

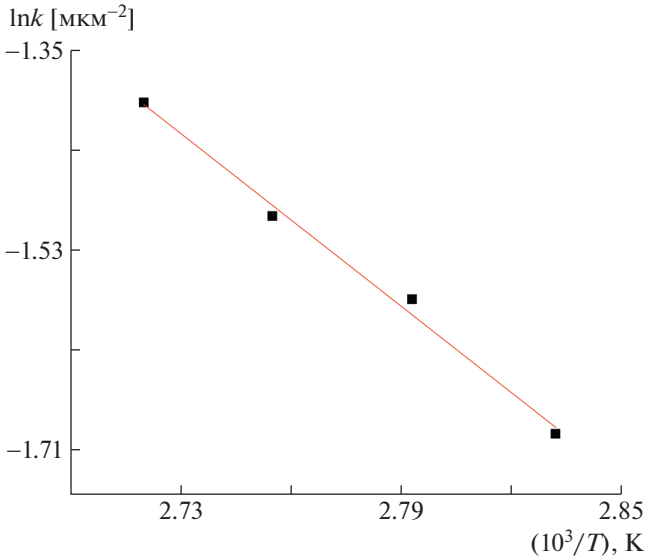


Рис. 4. Зависимость скорости растворения ПАН в моногидрате ММО от температуры в координатах уравнения Аррениуса ($y = -2587.5x + 5.6386$, $R^2 = 0.993$).

Обобщенные результаты кинетического исследования растворения ПАН волокон в высокоплавком ММО представлены в табл. 3.

Сравнивая данные табл. 2 и 3 видно, что энергия активации растворения ПАН в высокоплавком ММО в 2 раза меньше, чем при растворении ПАН в моногидрате ММО. Это согласуется с порядком и константой скорости реакции, значения которых почти на 40% больше, чем для процесса растворения ПАН в моногидрате ММО. Таким образом, скорость растворения и характер его протекания определяется растворяющей способностью кристаллогидратной формы ММО.

Данные для ПАН и найденные ранее значения энергии активации для растворения целлюлозы [35] представлены ниже.

Образец	Целлюлоза в моногидрате ММО	ПАН в моногидрате ММО	ПАН в высокоплавком ММО
E, кДж/моль	42.8	21.5	8.6

Так, для системы целлюлоза–моногидрат ММО значения энергии активации растворения в 2 раза больше, чем для пары ПАН–моногидрат ММО и в 5 раз выше, чем для системы ПАН–ММО. Полученные значения энергии активации процесса растворения ПАН и целлюлозы в высокополярном растворителе – ММО находятся в логическом соответствии с термодинамическими параметрами процесса растворения различных полимеров в ММО с разной донорной активностью. По абсолютным величинам они, как минимум, на порядок ниже типичных значений энергии активации химических реакций, что позволяет сделать вывод о корректности использованного алгоритма определения кинетических парамет-

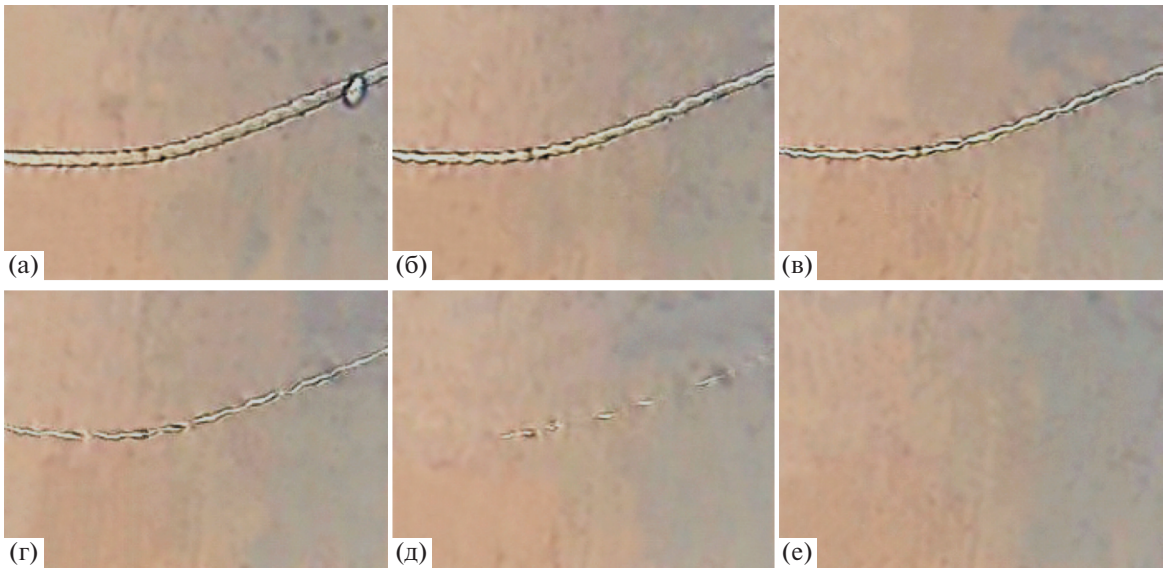


Рис. 5. Стадии растворения ПАН волокна в высокоплавком ММО при 115°C во времени через 4 (а), 7 (б), 11 (в), 14 (г), 18 (д) и 22 с (е).

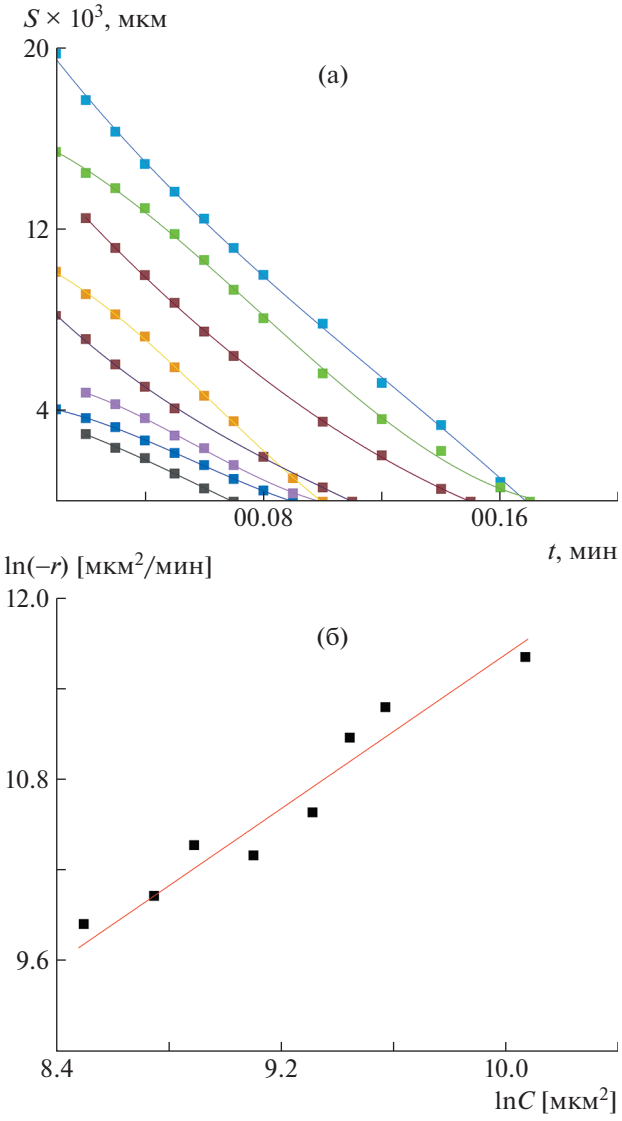


Рис. 6. Зависимости изменения площади волокна ПАН от времени (а) и скорости растворения в высокоплавком ММО от начальной площади волокна, где $y = 1.2813x - 1.1832$ и $R^2 = 0.5842$ (б).

ров химических реакций для системы с энергетически сильным ЭДА-взаимодействием.

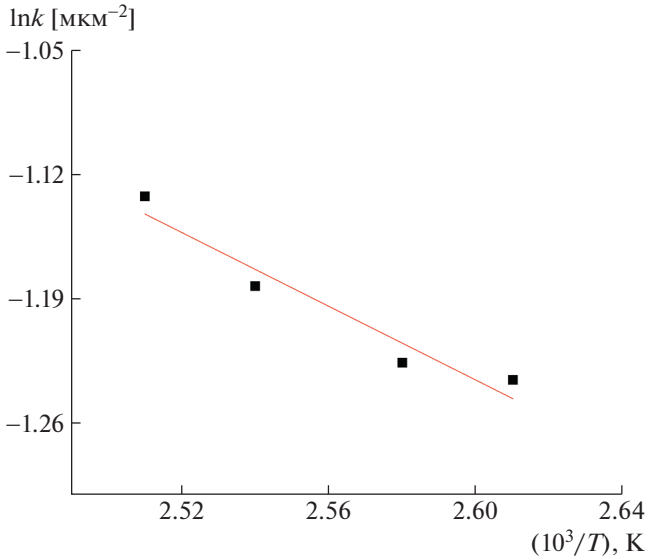


Рис. 7. Зависимость скорости растворения ПАН в высокоплавком ММО от температуры в координатах уравнения Аррениуса ($y = -1036.5x + 1.4591$, $R^2 = 0.9375$).

Кинетические параметры растворения ПАН в 12%-ном растворе целлюлозы в высокоплавком ММО

Возможность сочетания в одном гибридном волокне гидрофильной, “хлопкоподобной” целлюлозы и гидрофобного, “шерстеподобного” ПАН – чрезвычайно интересная и важная задача как для текстильной промышленности, так и для получения новых прекурсоров углеродного волокна. Поэтому в данной работе был исследован и процесс растворения ПАН в 12%-ном растворе целлюлозы в высокоплавком ММО. Визуализация этого процесса продемонстрирована на рис. 8.

Хронология растворения, представленная на рис. 9а (для экономии места кинетические кривые приведены только для одной температуры – 120°C), подобна растворению ПАН волокна в высокоплавком ММО. Присутствие целлюлозы в системе приводит к увеличению временного ин-

Таблица 3. Кинетические характеристики растворения ПАН в высокоплавком ММО

T, °C	a	k, мин$^{-1}$	A	E, кДж/моль
110	1.24	0.28	4.3	8.6
115	1.27	0.29		
120	1.28	0.30		
125	1.31	0.32		

Таблица 4. Кинетические характеристики растворения ПАН в 12%-ном растворе целлюлозы в ММО

T, °C	a	k, мин$^{-1}$	A	E, кДж/моль
110	1.1410	0.2508	11.7	12.2
115	1.1484	0.2618		
120	1.2323	0.2855		
125	1.2813	0.2873		

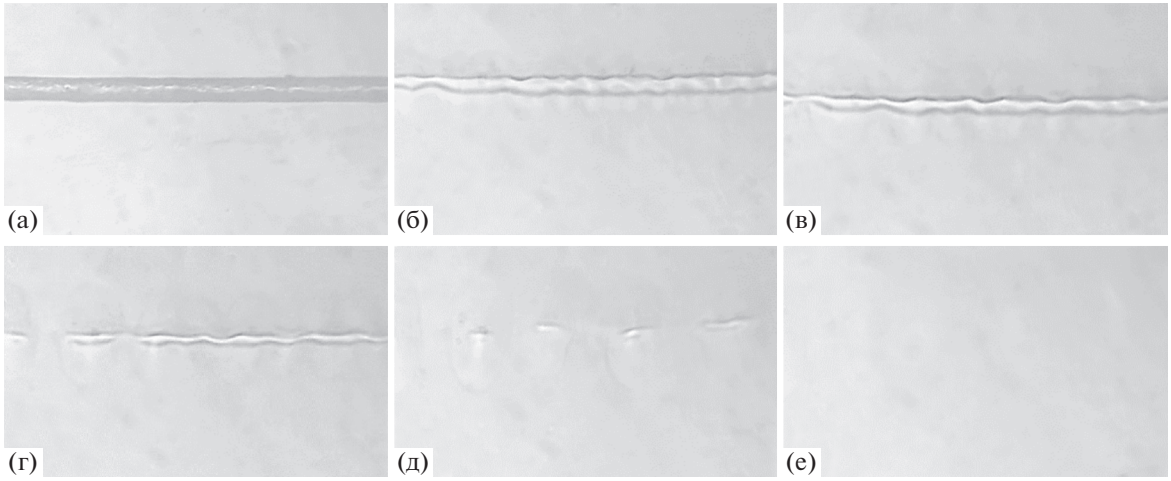


Рис. 8. Микрофотографии растворения ПАН волокна в 12%-ном растворе целлюлозы в высокоплавком ММО при 120°С через 0 (а), 4 (б), 8 (в), 14 (г), 23 (д) и 36 с (е).

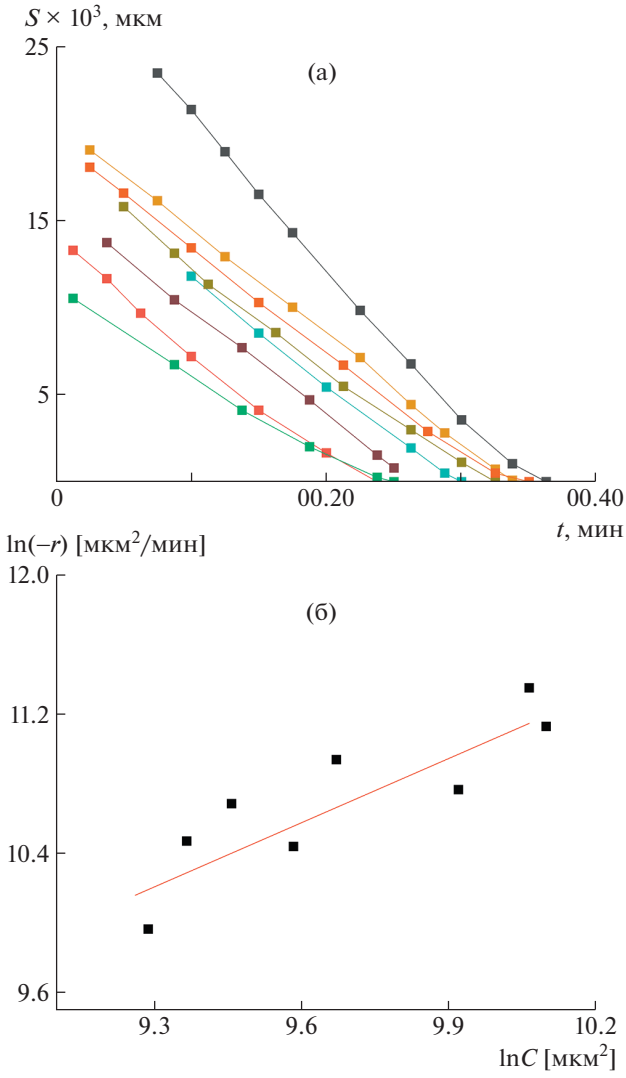


Рис. 9. Зависимости изменения площади волокна ПАН от времени (а) и скорости растворения от начальной площади волокна (б) в 12%-ном растворе целлюлозы в ММО при 120°С, где $y = 1.2323x - 1.2535$ и $R^2 = 0.56$.

тервала полного растворения волокна на 30% и составляет ~36 с. Далее, следуя разработанному ранее подходу, была построена зависимость скорости процесса от концентрации сформированного раствора (рис. 9б). Аналогичным образом рассчитаны кинетические параметры для данного случая специфического растворения ПАН-волокон в полимерном растворе. Видно, что ПАН прекрасно растворяется в растворе целлюлозы, что может быть эффективно использовано при приготовлении совместных прядильных растворов. Более того, порядок “реакции” и в этом случае незначительно превышает единицу. Судя по рис. 10 и данным, сгруппированным в табл. 4, величина энергии активации также находится в разумных пределах, хотя присутствие в растворите-

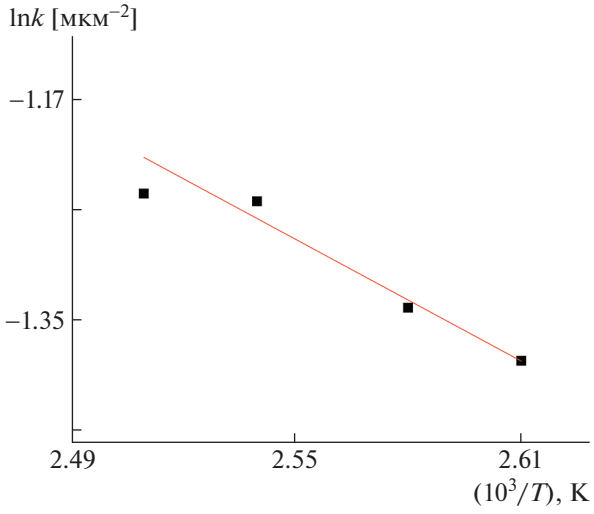


Рис. 10. Зависимость скорости растворения ПАН в 12%-ном растворе целлюлозы в ММО от температуры в координатах уравнения Аррениуса ($y = -1471.4x + 2.4607$, $R^2 = 0.9411$).

ле целлюлозы несколько повышает энергетический барьер растворения.

Таким образом, в настоящей работе с помощью метода оптической микроскопии визуализирован и изучен процесс растворения ПАН в ММО различной донорной активности при разных значениях температуры и в растворе целлюлозы в том же растворителе. Используя аналогию в описании кинетики химической реакции и процесса растворения с формированием донорно-акцепторных связей, рассчитан порядок и константы скорости "реакции" растворения ПАН в моногидрате ММО, высокоплавком ММО и в растворе целлюлозы в ММО. По значениям констант скорости при различных значениях температуры оценена энергия активации процесса растворения ПАН в разных гидратных формах ММО и в растворе целлюлозы. Показано, что ПАН быстрее растворяется в безводном ММО, чем в моногидрате. Обнаруженный факт более быстрого растворения ПАН, чем целлюлозы, и достаточно эффективное растворение ПАН в растворе целлюлозы может служить основой лабораторной технологии получения совместных прядильных растворов и формования из них композитных волокон.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1099.
2. *Kolobkov A.S., Malakhovskii S.S.* // Fibre Chem. 2020. V. 52. P. 1.
3. *Eslami Farsani R., Shokuhfar A., Sedghi A.* // Fibre Chem. 2006. V. 38. P. 383.
4. *Azarov A.V., Kolesnikov V.A., Khaziev A.R.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 934. P. 012049.
5. *Hattori M., Yamazaki H., Saito M., Hisatani K., Okajima K.* // Polym. J. 1996. V. 28. № 7. P. 594.
6. *Iovleva M., Smirnova V., Budnitskii G.* // Fibre Chem. 2001. V. 33. № 4. P. 262.
7. *Wu Q.Y., Chen X.N., Wan L.S., Xu Z.K.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 28. P. 8321.
8. *Ziabicki A.* // Fundamentals of Fibre Formation: the Science of Fibre Spinning and Drawing. London: Wiley, 1976.
9. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
10. *Skvortsov I.Y., Toms R.V., Prokopov N.I., Chernikova E.V., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 6. P. 894.
11. *Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Шляхтин А.В., Нифантьев И.Э., Куличихин В.Г.* Пат. 2541473 Россия. 2013.
12. *Byrne N., Leblais A., Fox B.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 3424.
13. *Хан На, Чжан Синсян, Ван Нин, Сюн Цзюньчэн, Пэн Вэйвэй*. Пат. CN102806022B Китай. 2012.
14. *Xu L., Qiu F.* // Mater. Sci. Polym. 2015. V. 64. P. 130.
15. *Frank N.E., Varga J.K.* Pat. 4145532 US. 1979.
16. *Голова Л.К.* // Химические волокна. 1996. № 1. С. 13.
17. *Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Виноградов М.И., Куличихин В.Г.* Пат. 2707600 Россия. 2019.
18. *Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
19. *Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Ilyin S.O., Berkovich A.K.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 74.
20. *Тимошков П.Н., Севастьянов Д.В., Усачева М.Н., Хрульков А.В.* // Тр. ВИАМ. 2019. № 11. С. 83.
21. *Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П.* Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон. М.: МГУ, 2010.
22. *Голова Л.К.* // Рос. хим. журн. 2002. № 1. С. 49.
23. *Tierney J.W.* // Kinetics of Cellulose Dissolution in N-Methyl Morpholine-N-Oxide and Evaporative Processes of Similar Solutions. Master's Thesis. Tennessee: Univ. of Tennessee Press, 2005.
24. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Научные основы химической технологии углеводов. М.: Издательство ЛКИ, 2008. С. 223.
25. *Chen F., Sawada D., Hummel M., Sixta H., Budtova T.* // Cellulose. 2020. V. 27. № 13. P. 7399.
26. *Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflot V.R., Plutalova A.V., Legkov S.A., Gomzyak V.I.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 1. P. 28.
27. *Fogler H.S.* Elements of Chemical Reaction Engineering. New York: Prentice Hall, 1999.
28. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. С. 292.
29. *Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Шибаев П.Б.* // Регион. науч.-практ. конф. "Методология и практика химического образования в свете развития знаний о природе и обществе". Казань: Казанский гос. педагогический ун-т, 2005. С. 332.
30. *Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Шибаев П.Б.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2011. № 1. С. 22.
31. *Кубасов А.А.* Теоретические основы химической кинетики. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 2005. С. 158.
32. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. С. 255.
33. *Johnson D.L.* Pat. 3447939 USA. 1969.
34. *Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1995.
35. *Блейшмидт Н.В., Древаль В.Е., Бородина О.Е., Голова Л.К., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1511.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 479–487

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

УДК 541.64:536.421

РЕДКОСШИТЫЙ ГИДРОГЕЛЬ С КОМБИНИРОВАННЫМ ВЛАГОУДЕРЖИВАЮЩИМ И ПРОТИВОЭРОЗИОННЫМ ДЕЙСТВИЕМ

© 2021 г. Л. О. Ильясов[a],*, И. Г. Панова[a], Н. А. Храбров[a], П. О. Кущев[b], Н. Г. Лойко[c], Ю. А. Николаев[c], А. А. Ярославов[a]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия*

[b] *Воронежский государственный университет 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, Россия*

[c] *Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук 119071 Москва, Ленинский пр., 33, Россия*

**e-mail: illeo98@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.
После доработки 18.08.2021 г.
Принята к публикации 03.09.2021 г.

Синтезирован новый редкосшитый сетчатый сополимер, состоящий из акриламида, акрилата калия, крахмала и сшивающего агента, *бис*-акриламида. Физико-химические свойства синтезированного сополимера сопоставлены со свойствами коммерческого сетчатого сополимера акрилата натрия и акриламида, который используется в агротехнологиях в качестве влагоудерживающего агента. Оба сополимера набухают в воде; при набухании на воздухе первый поглощает больше воды, чем второй, при набухании в порах мелкозернистого кварцевого песка наблюдается обратная картина. Водная взвесь легко деформируемых частиц гидрогеля синтезированного сополимера (с концентрацией частиц 1 мас. %) может быть нанесена на поверхность песка путем разбрызгивания, что невозможно реализовать для взвеси упругих слабо деформируемых частиц коммерческого гидрогеля. После высушивания песка с нанесенным на его поверхность синтезированным сополимером формируется покрытие, защищающее песок от действия ветра и воды. Синтезированный сополимер в концентрации до 0.5 мас. % не обладает антимикробным действием в отношении бактерий и дрожжей. По совокупности физико-химических и биологических свойств он может быть рекомендован как мультифункциональный почвенный кондиционер.

DOI: 10.31857/S2308113921060103

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые полимеры с диссоциирующими на ионы группами – полиэлектролиты широко используются в агротехнологиях, которые применяют в качестве почвенных кондиционеров – материалов для мелиорации почв и повышения их стойкости к эрозии. Спектр применения полиэлектролитов включает: сохранение (улучшение) физических свойств пахотных земель, стабилизацию почвенной структуры, рекультивацию и детоксикацию нарушенных и загрязненных почв, борьбу с опустыниванием, удерживание влаги в почве и другое [1–13].

При обработке почвы растворами линейных полимеров на ее поверхности формируется защитное почвенно-полимерное покрытие (корка), предотвращающее механическое разрушение, размывание агрономически ценных почвенных агрегатов, ветровой унос мелкодисперсной пыли [14, 15]. Эффективность защитных покрытий определяется свойствами обоих компонентов – почвенных субстратов и полимерных связующих. Полимерные стабилизаторы амфифильной (двойственной) природы, проявляющие сродство к гидрофильным и гидрофобным участкам на поверхности почвенных частиц, имеют выраженное преимущество перед традиционными полиэлектролитами [16–18].

Линейные полимеры слабо связывают воду; обработка почвы такими полимерами не оказывает заметного влияния на ее влагоудерживающие свойства [19, 20]. Для улучшения водного режима почвы применяют ковалентно-сшитые полиэлектролиты с трехмерной сетчатой структурой и высоким содержанием способных к ионизации функциональных групп [11–13, 21]. Набухшие в воде сетчатые полимеры (гидрогели) аккумулируют большое количество воды, что может быть использовано для устранения нехватки пресной воды в сельском хозяйстве, повышения

плодородия почвы и экономии природных ресурсов [22–24]. Способность поглощать и удерживать значительное количество воды и водных растворов в объеме набухшей сетки, адсорбировать ионы металлов и биологически активные соединения делает гидрогели уникальными материалами для множества агротехнических приложений [25, 26].

В последние годы возрастает интерес к синтезу новых почвенных кондиционеров на основе полиэлектролитов, причем особое внимание уделяется полимерам природного происхождения, которые способны деструктировать под действием почвенных микроорганизмов и ферментов [27–29]. Однако в большинстве работ обсуждаются традиционные кондиционеры, выполняющие какую-либо одну основную функцию: влагоудерживающую либо структурообразующую, и практически не рассматриваются почвенные кондиционеры, решающие обе эти задачи. Между тем объединение обеих функций в одном препарате привлекательно с нескольких точек зрения: уменьшения "химического" (часто неоднозначного) воздействия на почву, упрощения процедуры нанесения кондиционера, возможности количественного контроля физико-химического поведения полимерного носителя и инкапсулированных биологически активных веществ и, как следствие, удешевления технологии использования полимерных кондиционеров.

В настоящей работе проведен синтез анионного редкосшитого сополимера, содержащего биоразлагаемые фрагменты крахмала (сополимер I), набуханием сополимера в водно-солевом растворе получен гидрогель, исследованы влияние гидрогеля на влагоудерживающие свойства кварцевого песка – основного компонента большинства видов почв и противоэрозионные свойства защитных полимерно-песчаных корок, а также сопоставлены физико-химические свойства синтезированного гидрогеля со свойствами коммерческого гидрогеля на основе анионного трехмерносшитого сополимера (сополимер II). В дополнение к этому, выполнена оценка токсичности синтезированного сополимера по отношению к почвенным бактериальным и дрожжевым культурам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали без дополнительной очистки акриловую кислоту, гидроокись калия и персульфат калия фирмы "Вектон" (Россия), акриламид (**АМ**) и сшиватель *N*,*N*-метилен-*бис*-акриламид компании "Acros Organics" (США), крахмал ("Вектон"), гидрофосфат и дигидрофосфат натрия фирмы "Химмед" (Россия). Мелкозернистый кварцевый песок с размером частиц 0.1–0.2 мм ("ОРТ-6", Россия) перед применением многократно промывали бидистиллированной водой.

Анионный редкосшитый сополимер I синтезировали по следующей методике. Растворяли 5.5 г крахмала в 30 мл дистиллированной воды при температуре 80°C и при постоянном перемешивании добавляли 10 мл 11 мас. % раствора персульфата калия для инициирования прививочной полимеризации смеси акриловая кислота–АМ–*бис*-акриламид [30, 31]. Смесь, состоявшую из 79.8 мл 98.5 мас. % раствора акриловой кислоты, 20.9 г АМ, 0.055 г *бис*-акриламида и 85 мл 75.7 мас. % раствора KOH, готовили на ледяной бане, затем нагревали до 70°C и приливали к раствору крахмала и персульфата калия. Полученный раствор перемешивали при 60–70°C до появления гель-эффекта (через 20–30 мин), после чего нагревание прекращали. Далее сополимер I сушили в токе воздуха при температуре 50°C до постоянной массы. Высушенный сополимер измельчали и делили на фракции с размером частиц меньше 0.25 мм (фракция I) и в диапазоне 0.25–0.50 мм (фракция II), последовательно пропуская порошок сополимера через сита с размером ячеек 0.25 и 0.50 мм. Массовое соотношение компонентов АМ : акриловая кислота : крахмал : сшиватель в сополимере составило приблизительно 14 : 83 : 3 : 0.036. Полученный сополимер хранили при температуре 5°C.

В работе использовали также коммерческий сополимер акриламида и акрилата калия с размером гранул 0.3–0.5 мм – сополимер II.

Содержание карбоксильных групп в сополимерах I и II определяли потенциометрически. Для этого готовили 0.1 мас. % взвеси набухших сополимеров в 0.01 моль/л водном растворе соляной кислоты с pH 2 и выдерживали их в течение недели при постоянной температуре до достижения равновесного состояния. Полученные взвеси титровали 0.1 моль/л раствором NaOH на pH-метре "Аквилон pH-420" (Россия). Содержание карбоксильных групп в сополимерах I и II составило 6.4×10^{-3} и 2.2×10^{-3} моль/г соответственно.

Равновесную степень свободного набухания сополимеров α определяли при различных pH гравиметрическим методом с помощью анализатора влажности "Shimadzu MOC-63U" (Япония); 0.05 г сополимера помещали в 100 мл бидистиллированной воды и выдерживали в течение трех суток до полного набухания. Затем pH гидрогелевых взвесей доводили до нужного значения, добавляя 0.01 моль/л раствор HCl или 0.01 моль/л раствор NaOH, и выдерживали взвеси при перемешивании в течение трех суток для достижения равновесного состояния. Величину α рассчитывали по соотношению

$$\alpha = (G_в - G)/G, \quad (1)$$

где $G_в$ – масса гидрогеля, равновесно набухшего в воде при комнатной температуре; G – масса сухого сополимера.

Для оценки степени набухания сополимеров после их связывания с песком и исследования влияния сополимеров на способность песка удерживать влагу образцы готовили следующим образом. Навеску сополимера добавляли к 20 г песка и тщательно перемешивали. Массовое соотношение песок : полимер в образцах варьировали в диапазоне от 100 : 0.1 до 100 : 1. Смеси песок–полимер насыпали в пластиковые стаканы с небольшими отверстиями на дне, прикрытыми фильтровальной бумагой; стаканы с образцами помешали в емкость, наполненную 0.001 моль/л фосфатным буфером с pH 6.5, и выдерживали в течение трех суток для равновесного насыщения образцов влагой. Влажность смесей песок–сополимер при максимальном насыщении влагой оценивали по формуле

$$W = (M_в - M_п - G)/M_п \quad (2)$$

Здесь $M_в$ – масса влажной смеси песок–сополимер, $M_п$ – масса сухого песка. Полученный результат сравнивали с влажностью исходного песка при максимальном насыщении влагой, рассчитанной как

$$W = (M_{в.п} - M_п)/M_п, \quad (3)$$

где $M_{в.п}$ – масса влажного песка.

Степень набухания сополимеров в песке (в ограниченном поровом пространстве субстрата) рассчитывали по формуле

$$W = (M_в - M_{в.п} - G)/G \quad (4)$$

Влажность измеряли гравиметрическим методом на анализаторе влажности “Shimadzu MOC-63U” (Япония).

Кривые влагоудержания для исходного песка и смеси песок–полимер получали путем равновесного центрифугирования, как описано ранее в работах [32, 33]. Результаты перестраивали в координатах $\lg P - W$ (P – внешнее давление, создаваемое вращением центрифуги) и проводили аппроксимацию данных, используя модель ван Генухтена [34], которая описывает S-образные зависимости $\lg P - W$ с одним перегибом и минимальным количеством параметров аппроксимации.

Вязкость 1 мас. % взвесей гидрогеля I определяли с помощью капиллярных вискозиметров ВПЖ-2 (“Экросхим”, Россия) с диаметром капилляра 1.77 и 2.37 мм.

Образцы с защитным полимерно-песчаным слоем на поверхности готовили следующим образом. В пластиковые контейнеры помещали 60 г кварцевого песка; толщина слоя песка составляла 5 см, площадь поверхности образца 16 см^2. С помощью пульверизатора на поверхность наносили 1 мас. % взвеси гидрогеля I в воде с нормой расхода 2 л/м^2. Образцы сушили до постоянной массы на воздухе. Прочность полимер-песчаной корки измеряли пенетрационным методом (погружением конуса) с использованием конического пластометра Ребиндера [35].

Для противоэрозионных экспериментов в чашку Петри вносили 80 г кварцевого песка; толщина слоя песка составляла 1 см, площадь поверхности образца 16 см^2. На песок равномерно наносили 17.2 мл 1 мас. % взвеси полимерного гидрогеля в воде с нормой расхода 2 л/м^2 и сушили на воздухе до постоянной массы. Контрольные образцы готовили путем аналогичной обработки поверхности песка бидистиллированной водой. Стабильность образцов к ветровой эрозии изучали путем воздействия на них потока воздуха, генерируемого с помощью электрического фена “BaBylissPRO BAB7000IE” (“Babyliss”, Франция); скорость воздушного потока устанавливали с помощью анемометра “Testo 440” (“Testo”, Германия). Чашку Петри с образцом располагали горизонтально; поток воздуха направляли под углом 30° с расстояния 5 см в течение 5–30 мин.

Для оценки водостойкости песка до и после нанесения на него полимера образцы обрабатывали водой из пульверизатора в импульсном режиме на протяжении 10 мин. Чашки Петри помещали под углом 45°, потоки воды направляли на них горизонтально; общий объем нанесенной воды составлял 500 мл. Образцы взвешивали после обработки водой и последующей сушки, затем рассчитывали потерю массы образца.

Антимикробную активность гидрогеля I оценивали по стандартной методике определения минимальной ингибирующей концентрации (**МИК**) [36]. Тест-культурами служили грамотрицательные бактерии Pseudomonas aeruginosa 4.8.1, грамположительные бактерии Staphylococcus aureus и дрожжи Yarrowia lipolytica 367-2 из коллекции Федерального исследовательского центра “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН. Микроорганизмы выращивали на среде М9 следующего состава (г/л): Na_2HPO_4 – 6, KH_2PO_4 – 3, NaCl – 0.5, NH_4Cl – 0.2, $MnSO_4$ – 0.0004, $MgSO_4$ – 0.0025, $CaCl_2$ – 0.0002, глюкоза – 10; среда имела pH 7.0. Выращивание осуществляли в присутствии различной концентрации гидрогеля I при постоянном перемешивании и температуре 28°C в течение двух суток. Рост культур оценивали визуально по возрастанию мутности растворов. Максимальная концентрация сополимера составляла 0.5 мас. % или 3.2×10^{-3} моль/л анионных групп.

Все эксперименты проводили с 3-кратным повтором. Статистические данные получали путем

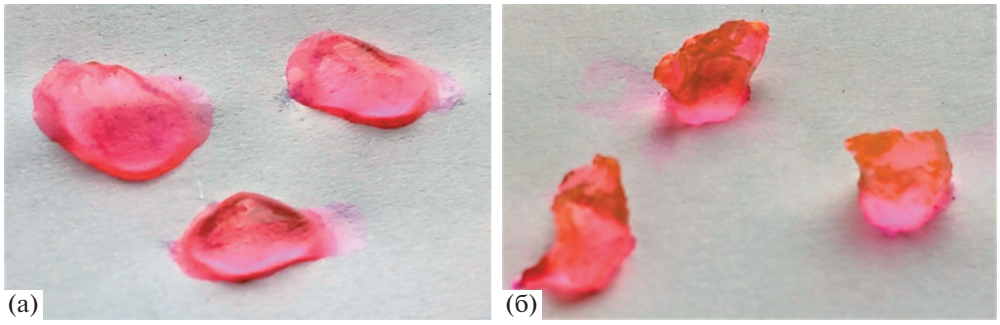


Рис. 1. Фото набухших в воде частиц сополимера I, фракция II (а) и сополимера II (б). Гидрогели обработаны раствором красного красителя, родамина 6Ж.

обработки экспериментальных данных в программе Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании с водой оба сетчатых сополимера – синтезированный в настоящей работе I и коммерческий II – набухали, формируя прозрачные взвеси гидрогеля. Фотографии на рис. 1 дают наглядное представление о состоянии частиц синтезированного и коммерческого сополимеров после набухания. Для лучшей визуализации бесцветные гидрогелевые частицы были подкрашены красным красителем родамином 6Ж, распределенным в объеме частиц. Набухшие частицы сополимера I растекались по поверхности стекла, формируя на нем капли высотой 2 мм (рис. 1а). В отличие от этого, сополимер II после набухания давал частицы геля высотой 4 мм (рис. 1б).

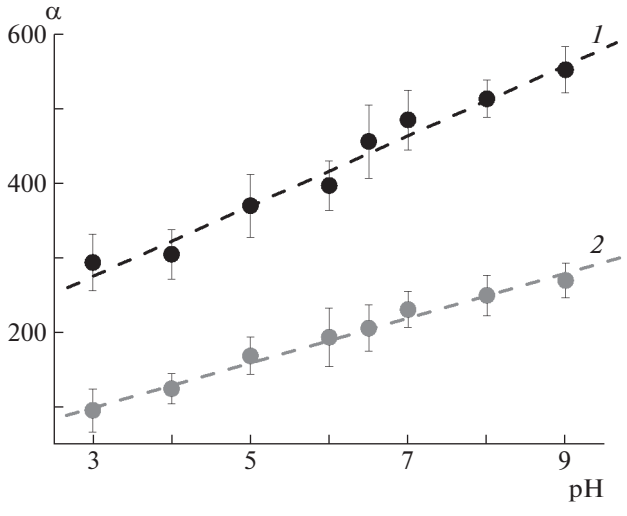


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания α сополимера I (*1*) и сополимера II (*2*) от pH водного бессолевого раствора.

Зависимость степени набухания сополимеров α от pH водного раствора при комнатной температуре представлена на рис. 2. Видно, что степень набухания возрастает для обоих сополимеров при увеличении pH раствора с 3 до 9, отражая прогрессивное увеличение степени диссоциации карбоксильных групп в составе гидрогелей [37, 38].

После распределения сополимеров в песке гранулы оказывались внутри пор ограниченного объема, что могло повлиять на способность полимеров к набуханию. Объемная доля пор в мелкозернистом кварцевом песке с размерами частиц 0.1–0.2 мм (ОРТ-6, РФ) была определена ранее в работе [39]. Диаметры пор находились в диапазоне от 0.01 до 0.2 мм с выраженным максимумом распределения по размерам при 0.02 мм. Для оценки набухания сополимеров в ограниченном поровом пространстве был использован водный буферный раствор с pH, близким к нейтральному. На рис. 3 представлены степени набухания сополимеров I и II в свободном состоянии (α) и в песке ($\alpha_{огр}$). На рисунке видно, что набухание сополимера I в песке ($\alpha_{огр} = 70$) значительно ниже, чем в свободном состоянии ($\alpha = 440$), что связано с пространственными ограничениями сополимера в порах субстрата и сопротивлением со стороны частиц песка. Напротив, степень набухания сополимера II при переходе от свободного состояния к песку уменьшалась всего лишь на 15%: с $\alpha = 206$ до $\alpha_{огр} = 175$. Таким образом, при отсутствии внешних ограничений бóльшую степень набухания имел сополимер I: 440 против 206 для сополимера II; в то время как в ограниченном поровом пространстве лучше набухал сополимер II: $\alpha_{огр} = 175$ против 70 для сополимера I. Иными словами, при замене внешней среды прослеживалась инверсия в способности сшитых полимеров к набуханию.

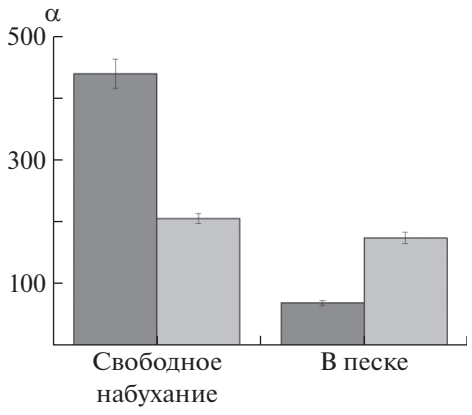


Рис. 3. Степень набухания сополимера I (темные прямоугольники) и сополимера II (серые прямоугольники) в свободном состоянии и в песке; образцы насыщены 0.001 моль/л фосфатным буфером с pH 6.5. Указаны усредненные величины α для содержания гидрогеля в песке 0.2–1.0 мас. % в случае сополимера I и 0.1–0.3% в случае сополимера II.

Влияние полимерных гидрогелей на влагоудерживающую способность песка

S-образные кривые водоудерживания для исходного кварцевого песка и песка с полимерными гидрогелями, аппроксимированные в соответствии с моделью ван Генухтена [34], показаны на рис. 4. Они отражают основную гидрофизическую характеристику почвы – взаимосвязь между давлением почвенной влаги lg*P* и влажностью *W*. Чем выше показатель *W* при одном и том же значении lg*P*, тем выше способность песка накапливать и удерживать воду. Кривые водоудерживания для исходного песка (кривые *1*) содержат три участка. При низких значениях скорости центрифугирования (т.е. при низких значениях давления влаги) влагоудерживание сохраняется на исходном уровне с $W = 27\%$ (область I), повышение скорости центрифугирования сверх некоторой критической (ей соответствует $\lg P = 1.5–2.0$) приводит к резкому уменьшению *W* (область II), после чего *W* плавно уменьшается с ростом lg*P* (область III). Такой же профиль характерен и для кривых водоудерживания песка, насыщенного полимерными гидрогелями (кривые *2–4*), с той разницей, что границы между областями размываются и *S*-образная форма кривых сглаживается.

Особый интерес представляют точки пересечения кривой водоудерживания с секущими, представленными уравнениями $\lg P = 2.17 + W/100$ и $\lg P = 4.18$. Пересечение первой секущей с кривой водоудерживания дает наименьшую влагоемкость образца (НВ), пересечение второй – влажность, не доступную для растений (так называемую влажность завядания – ВЗ) [40]. Разница между этими величинами определяет одну из важных почвенно-гидрофизических констант – диапазон влажности, доступной для растений ДДВ = НВ – ВЗ.

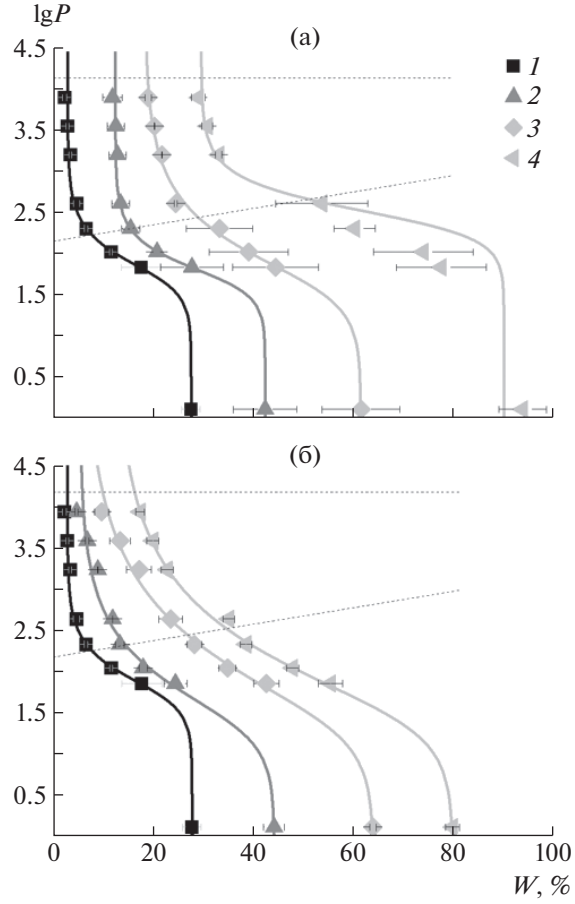


Рис. 4. Кривые водоудерживания для песка с различным содержанием сополимера I (а) и сополимера II (б). а – Содержание сополимера I 0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.5 (*3*) и 1.0 мас. % (*4*); б – содержание сополимера II 0 (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*) и 0.3 мас. % (*4*). Образцы насыщены 0.001 моль/л фосфатным буфером с pH 6.5.

Введение в песок сополимеров I и II оказывало заметное влияние на профили кривых водоудерживания (рис. 4). Оба полимера смещали кривые водоудерживания вправо, что отражало способность полимерных гидрогелей запасать и удерживать воду, причем ощутимое количество воды сохранялось в смеси песок–гидрогель даже при максимальном значении lg*P* (3.94), которое соответствовало приложенному давлению 850 кг/см^2. Сополимер II выступал как более эффективный абсорбент воды: одинаковые значения влажности *W* достигались при меньшем содержании этого полимера, чем сополимера I (ср. рис. 4а и 4б).

Результаты анализа кривых водоудерживания для песка и полимерно-песчаных смесей суммированы в табл. 1, в которой помимо упоминавшихся выше констант НВ, ВЗ и ДДВ приведена максимальная влагоемкость образцов *Ws* до цен-

Таблица 1. Почвенно-гидрологические константы песка с различным содержанием сополимеров I и II

Содержание сополимера в песке, мас. %	Почвенно-гидрологическая константа, %			
	Ws	НВ	ВЗ	ДДВ
0	27	4	1	3
		Сополимер I		
0.2	43	16	12	4
0.5	62	29	19	10
1.0	91	52	30	21
		Сополимер II		
0.1	44	15	6	9
0.2	64	27	10	17
0.3	80	35	16	19

трифугирования, т.е. до приложения внешнего давления. В песке при достаточно высокой максимальной влажности *Ws* = 27%, наименьшая влагоемкость не превышала 4%, а влажность завядания – 1%. Диапазон доступной растениям влаги для песка составлял лишь ДДВ = НВ – ВЗ = = 3 мас. %.

Эти показатели претерпевали существенные изменения при добавлении к песку набухающих сополимеров. С увеличением доли сополимера в смеси с песком наблюдалось увеличение всех показателей, в том числе основной характеристики влагоудержания почв – диапазона доступной влажности. Ранее авторами работы [41] было показано, что для агрегированных плодородных почв суглинистого состава характерно значение диапазона доступной влаги около 16%. Этот критерий позволяет считать оптимальными полимерно-песчаные смеси с содержанием сополимера I 0.8 мас. % и содержанием сополимера II 0.2 мас. %.

Структурообразующие свойства полимерных гидрогелей

Защитные противоэрозионные покрытия на грубозернистых грунтах (почвах) формируются путем разбрызгивания водных полимерных рецептур по обрабатываемой поверхности; оптимальным считается использование 1–2 мас. % растворов для полимеров линейной структуры с нормой расхода 1–3 л/м^2 [16, 18, 19]. Вязкость 1 мас. % водной взвеси сополимера I, измеренная методом проточной вискозиметрии, составила 32 мм^2/с для фракции I с размером сухих частиц менее 0.25 мм и 53 мм^2/с для фракции II с размером сухих частиц 0.25–0.50 мм. Такие взвеси легко проходили по капилляру вискозиметра диаметром 2.37 мм; их можно было наносить на поверхность разбрызгиванием, что, очевидно, было связано с низкими механическими характеристиками набухших частиц сополимера I, которые легко деформировались и даже частично разрушались при прохождении через мелкие отверстия пульверизатора. Напротив, гранулы сополимера II – как исходные с размером 0.3–0.5 мм, так и полученные после их измельчения до размера менее 0.25 мм – формировали в воде упругие гидрогелевые частицы, размер, модуль упругости и прочность которых не позволяли им проходить через 2.37 мм капилляр. Такая взвесь не проходила через отверстия пульверизатора, и ее нельзя было нанести на поверхность песка разбрызгиванием.

Обработка песка 1 мас. % водной взвесью сополимера I (фракция I) при норме расхода 2 л/м^2 привела к формированию сплошного полимерно-песчаного покрытия (корки); толщина корки составляла 5–6 мм. Фотография такой корки после ее отделения от песчаной основы приведена на рис. 5а. Водная взвесь сополимера II равномерно распределялась по поверхности песка шпателем, что сопровождалось слипанием исходных набухших частиц, но не приводило к формированию сплошной корки, как это продемонстрировано на рис. 5б.

Механическая прочность покрытия, сформировавшегося на песке после нанесения водной рецептуры на основе сополимера I, определенная пенетрационным методом на пластометре Ребиндера [35], составила 106 ± 22 мПа. Прочность полимерно-песчаной композиции, сформированной сополимером II, была минимальной и сопоставимой с прочностью неструктурированного песка.

Исходный песок и песок, обработанный 1 мас. % водными взвесями обоих сополимеров, были протестированы на предмет устойчивости к действию потоков воздуха, создаваемых электрическим феном (рис. 6). В контрольном эксперимен-

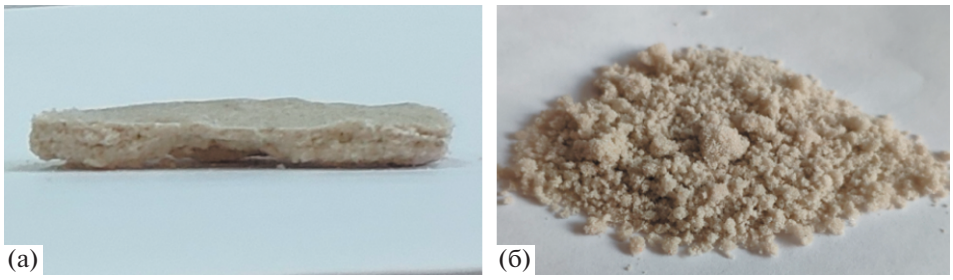


Рис. 5. Фото композиционных полимерно-песчаных структур, сформированных на поверхности песка после обработки 1 мас. % водной взвесью сополимера I (а) и сополимера II (б).

те исходный песок наносился в чашку Петри и на него направлялся воздушный поток со скоростью 40 км/час. Потеря песка 100% была зарегистрирована спустя 5 с после начала обдува. Обработанный сополимером II песок (рис. 6б) практически полностью удалялся из чашки Петри после 5 мин воздействия воздушного потока со скоростью 40 км/ч (рис. 6г). Выраженную устойчивость показала корка из песка и сополимера I (рис. 6а), которая сохраняла целостность при 30-минутном обдуве воздушным потоком со скоростью 76 км/ч (рис. 6в).

В дополнение к этому была исследована водостойкость покрытий, сформированных на поверхности песка сополимерами I и II (рис. 7). В контрольном эксперименте было показано, что 10-минутная обработка водой приводит к 100% вымыванию песка из чашки Петри. Корка из песка и сополимера I (рис. 7а) при обработке водой быстро набухала и превращалась в желеобразное покрытие, которое полностью блокировало вымывание песка (рис. 7в). В отличие от этого, песок, обработанный сополимером II (рис. 7б), легко размывался водой и вытекал из чашки Петри (рис. 7г).

Влияние сополимера I на жизнеспособность микроорганизмов

Влияние сополимера I на жизнеспособность микроорганизмов было проверено с помощью стандартной методики определения минимальной ингибирующей концентрации [36]. Для чего тест-культуры: грамотрицательные бактерии Pseu-

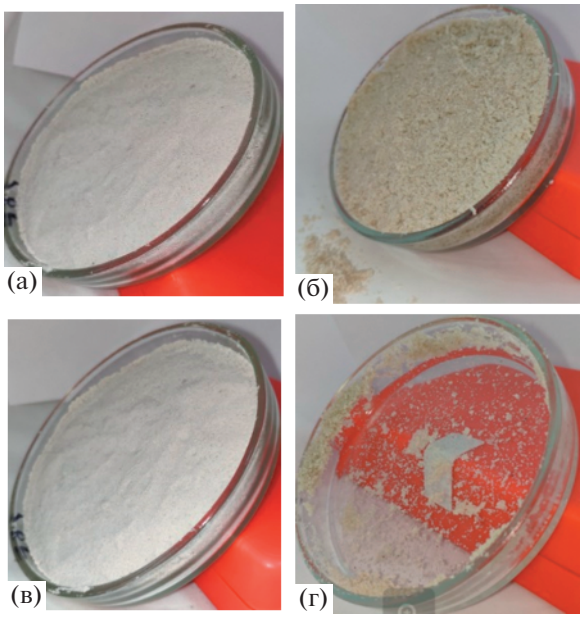


Рис. 6. Полимерно-песчаные композиции из сополимера I (а) и сополимера II (б); в – покрытие из песка и сополимера I после воздействия ветра со скоростью 76 км/ч; г – образец из песка и сополимера II после воздействия ветра со скоростью 40 км/ч. Пояснения в тексте.

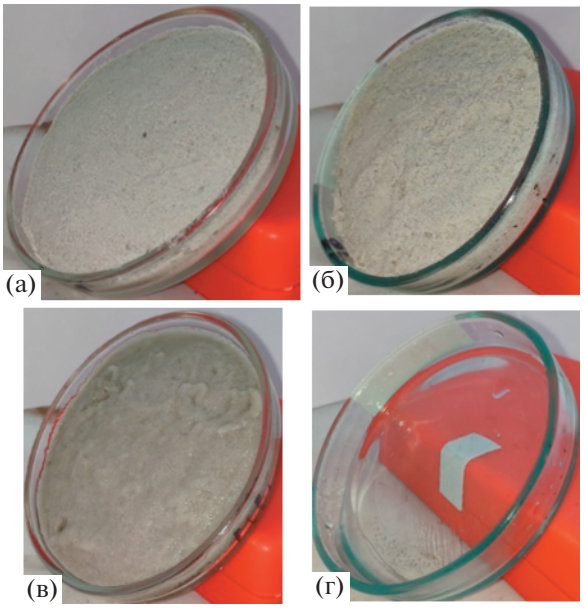


Рис. 7. Полимерно-песчаные композиции из сополимера I (а) и сополимера II (б), а также после их обработки водой соответственно (в, г). Пояснения в тексте.

domonas aeruginosa 4.8.1, грамположительные бактерии Staphylococcus aureus 209P и дрожжи Yarrowia lipolytica 367-2 были выращены в присутствии разной концентрации сополимера I. Максимальное содержание сополимера I в среде составляло 0.5 мас. %. Во всех случаях наблюдался рост микроорганизмов, сопоставимый с контрольным. Это указывает на то, что сополимер I в исследованном диапазоне концентрации 0.1–0.5% не обладает антимикробными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована способность к набуханию синтезированного и коммерческого сетчатых полиэлектролитов в свободном состоянии (на воздухе) и в условиях ограниченного объема (после распределения в мелкодисперсном песке). На воздухе бóльшую степень набухания демонстрировал редкосшитый сополимер I, в ограниченном поровом пространстве песка – сополимер II. Оба сополимера при норме внесения ~0.2–0.8 мас. % повышали диапазон доступной для растений влаги в песке (песчаной почве) до уровня, соответствующего хорошо агрегированным плодородным суглинистым почвам.

В водной среде сополимер I формировал легко деформируемые частицы гидрогеля; полученная взвесь наносилась на поверхность песка разбрызгиванием. Сформированное защитное покрытие обладало высокой прочностью в сухом состоянии, а при обработке водой набухало и образовывало желеобразный слой на поверхности почвы, который не размывался водой. Сополимер I не угнетал рост бактерий и дрожжевых клеток. Полученные результаты полезны для интерпретации поведения редкосшитых гидрогелей в ограниченном поровом пространстве почвы и для разработки экологичных почвенных кондиционеров с комбинированным водосберегающим и структурирующим действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-29-05036 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хабиров И.К., Сайфуллин Р.Р.* // Изв. Оренбургского гос. аграрного ун-та. 2018. Т. 6. № 74. С. 8.
2. *Королев А.А.* // Зерновое хозяйство. 2007. № 6. С. 16.
3. *Кузин Е.Н., Кузина Е.Е.* Изменение плодородия серой лесной почвы и продуктивности зерновых культур под действием химической и биологической мелиорации. Пенза: РИО ПГСХА, 2010.
4. *Sojka R.E., Bjorneberg D.L., Entry J.A., Lentz R.D., Orts W.J.* // Adv. Agron. 2007. V. 92. P. 75.
5. *Bouranis D.L., Theodoropoulos A.G., Drossopoulos J.B.* // Commun. Soil Sci. Plant. Anal. 1995. V. 26. № 9–10. P. 1455.
6. *Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K., Kudaibergenov S.E.* // Eur. Chem. J. 2005. V. 7. № 2. P. 139.
7. *Голядкина И.В., Панков Я.В.* // Усп. соврем. естествозн. 2016. № 6. С. 75.
8. *Панков Я.В., Кондратьев В.Н., Голядкина И.В.* // Лесотехнический журн. 2012. № 4. С. 148.
9. *Кубенкулов К.К., Наушабаев А.Х.* // Гидрометеорология и экология. 2012. № 1. С. 98.
10. *Zang Y.-X., Gong W., Xie H., Liu B.-L., Chen H.-L.* // Environ. Technol. Rev. 2015. V. 4. № 1. P. 119.
11. *Данилова Т.Н., Минникова Т.В., Мокриков Г.В., Казеев К.Ш., Акименко Ю.В., Колесников С.И., Якушев В.В.* // Агрофизика. 2018. № 1. С. 1.
12. *Годунова Е.И., Гундырин В.Н.* // Достижения науки и техники АПК. 2015. Т. 29. № 5. С. 57.
13. *Gilbert C., Peter S., Wilson N., Edward M., Francis M., Sylvester K., Erick B.* // Open J. For. 2014. V. 04. № 01. P. 34.
14. *Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Adv. Coll. Int. Sci. 2015. V. 226. P. 17.
15. *Tingle J.S., Newman J.K., Larson S.L., Weiss C.A., Rushing J.F.* // Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board. 2007. V. 1989–2. № 1. P. 59.
16. *Panova I.G., Khaydapova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A.* // Coll. Surf. A. 2020. V. 590. P. 124504.
17. *Karol R.H.* Chemical Grouting and Soil Stabilization. New York: Taylor & Francis, 2003.
18. *Panova I.G., Ilyasov L.O., Khaidapova D.D., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 491.
19. *Panova I.G., Ilyasov L.O., Khaidapova D.D., Bashina A.S., Smagin A.V., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.A.* // Coll. Surf. A. 2021. V. 610. P. 125635.
20. *Кульман А.* Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982.
21. *Abobatta W.* // Adv. Agric. Environ. Sci. Open Acc. 2018. V. 1. № 2. P. 59.
22. *Lentz R.D.* // Agronomy J. 2020. V. 112. № 4. P. 2569.
23. *Bhardwaj A.K., Shainberg I., Goldstein D., Warrington D.N., Levy G.J.* // Soil Sci. Soc. Am. J. 2007. V. 71. № 2. P. 406.
24. *Kabir S.M.F., Sikdar P.P., Haque B., Bhuiyan M.A.R., Ali A., Islam M.N.* // Prog. Biomater. 2018. V. 7. № 3. P. 1.
25. *Рабаданов Р.Г.* // Аграрная Россия. 2017. № 6. С. 15.
26. *Zhao B., Jiang H., Lin Z., Xu S., Xie J., Zhang A.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 224. P. 115022.
27. *Michalik R., Wandzik I.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 10. P. 1.
28. *Nnadi F., Brave C.* // J. Soil Sci. Environmental Manag. 2011. V. 2. P. 206.
29. *Ramli R.A.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 45. P. 6073.
30. *Bao Y., Ma J., Li N.* // Carbohydr. Polym. 2011. V. 84. № 1. P. 76.

31. *Кузнецов В.А., Селеменев В.Ф., Семенов В.Н., Бакалова М.В.* Пат. 2574722 Россия. 2016.
32. *Smagin A.* // Euras. Soil Sci. 2003. V. 36. P. 301.
33. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Nikolaeva E.I.* // Euras. Soil Sci. 2014. V. 47. P. 78.
34. *van Genuchten M.T.* // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 892.
35. *Хайдапова Д.Д., Пестонова Е.А.* // Почвоведение. 2007. Т. 11. С. 1330.
36. *Andrews J.M* // J. Antimicrob. Chemotherapy. 2001. V. 48. № 1. P. 5.
37. *Дубровский С.А., Казанский К.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1712.
38. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
39. *Smagin A., Panova I., Ilyasov L., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 31. P. 5075440.
40. *Воронин А.Д.* Структурнофункциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во МГУ, 1984.
41. *Шеин Е.В., Карпачевский Л.О.* Теории и методы физики почв. М.: Гриф и К, 2007.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 488–495

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:547(538.141+391.1)

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ЛИГАНДОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

© 2021 г. Я. И. Дериков[a],*, Г. А. Шандрюк[a], Р. В. Тальрозе[a]

[a] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия
**e-mail: derikov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.
После доработки 14.09.2021 г.
Принята к публикации 20.09.2021 г.

Методом полимеризации с обратимой передачей цепи синтезированы диблок-сополимеры стирола с 4-винилпиридином и *трет*-бутилакрилатом. Кислотным гидролизом блока *трет*-бутилакрилата получен диблок-сополимер стирола с акриловой кислотой. Варьированием условий полимеризации получены и охарактеризованы диблок-сополимеры среднечисленной молекулярной массы $(22.4–115.8) \times 10^3$ и полидисперсностью от 1.09 до 1.28. Продемонстрирована возможность связывания синтезированных сополимеров с квантовыми точками CdSe/ZnS по блокам поли-4-винилпиридина и полиакриловой кислоты. Оценено влияние указанных полимерных стабилизаторов на фотостабильность квантовых точек в золях.

DOI: 10.31857/S2308113921060073

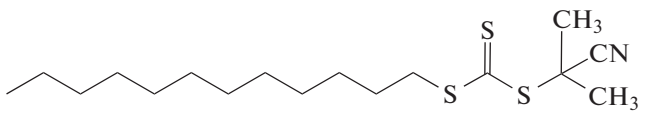
ВВЕДЕНИЕ

Эффекты усиления и гашения фотолюминесценции (**ФЛ**) квантовых точек полупроводников в присутствии плазмонных наночастиц металлов представляют большой академический и практический интерес [1, 2]. Использование полимерных связующих в таких системах получает все большее распространение [3–5]. Цель настоящей работы – поиск оптимального состава полимерного стабилизатора для изучения оптических свойств квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка. В качестве метода синтеза таких полимерных стабилизаторов была выбрана радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (**ОПЦ**) по механизму присоединения–фрагментации. Преимущество выбранного метода синтеза заключается в широких возможностях последующей модификации ОПЦ-полимеров [6–9]. В частности, остаток тритиокарбоната на конце цепи полимера может быть в дальнейшем преобразован в концевую тиогруппу [10, 11], позволяя получать тройные композиты квантовая точка–полимер–плазмонная наночастица, регулируя расстояние между частицами длиной инертного блока. В предшествующей работе [12] связывание с квантовыми точками CdSe/ZnS осуществлялось по концевой карбоксильной группе, введенной в макромолекулу полистирола с помощью функционального ОПЦ-агента. Связывание при этом было ограниченным, и концентрация квантовых точек в композите не превышала 1 мас. %. В настоящей работе одиночная концевая карбоксильная группа была заменена на блок полиакриловой кислоты. В качестве альтернативного функционального блока, обладающего лучшей совместимостью с полистиролом и органическими растворителями, был использован блок поли-4-винилпиридина, известного своим взаимодействием с квантовыми точками [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ОПЦ-агент 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбонат (**ЦПДТК**, 97%, “Aldrich”)



дополнительной очистке не подвергали. Мономеры стирол, 4-винилпиридин и *трет*-бутилакрилат очищали вакуумной перегонкой непосредственно перед использованием. Растворители (толуол, хлороформ, этанол, гексан, диоксан, ТГФ) перегоняли с использованием стандартных процедур.

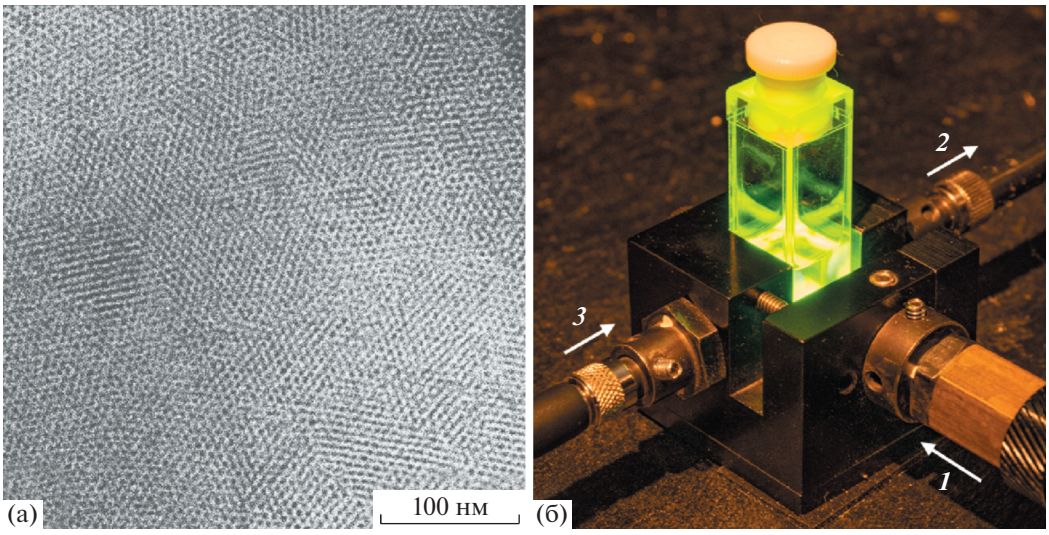


Рис. 1. Снимок ПЭМ квантовых точек CdSe/ZnS (а) и фотография кюветы с люминесцирующим золем квантовых точек (б): *1* – лазер, *2* – оптоволокно к спектрометру, *3* – оптоволокно от источника света (выключен при снятии спектров ФЛ).

Синтез полимерных ОПЦ-агентов

Поли-4-винилпиридин (ПВП-2). Цифрой после сокращения здесь и далее обозначена масса макромолекулы $M_n \times 10^3$ г/моль. Мольное соотношение мономер : ОПЦ : ДАК составляло 40 : 1 : 0.1. Раствор ЦПДТК и ДАК в 4-винилпиридине дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°С в течение 24 ч. Полимер очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в толуол.

Поли-*трет*-бутилакрилат (ПТБА-2). Мольное соотношение мономер : ОПЦ : ДАК составляло 24 : 1 : 0.1. Раствор *трет*-бутилакрилата (1.2 М), ЦПДТК и ДАК в диоксане дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали 24 ч при 80°С, затем лиофильно сушили.

Синтез блок-сополимеров

Поли-4-винилпиридин-*блок*-полистирол (ПВП–ПС). Для синтеза сополимеров выбрали мольные соотношения мономер : макро-ОПЦ : ДАК = 400 : 1 : 0.02 для ВП–ПС-22 и 1400 : 1 : 0.1 для ВП–ПС-51 и ВП–ПС-80. Раствор ПВП-2 (8 М для ПВП-ПС-22, 5 М для ПВП-ПС-51 и ПВП-ПС-80), ДАК и стирола в смеси диоксан : этанол = 1 : 1 (по объему) дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°С: сополимер ПВП–ПС-51 в течение 3 суток, ПВП–ПС-22 и ПВП–ПС-80 – 7 суток. Полимеры очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в этанол.

Поли-*трет*-бутилакрилат-*блок*-полистирол (ПТБА–ПС). Для синтеза сополимеров использовали мольные соотношения мономер : макро-ОПЦ : ДАК = 485 : 1 : 0.06 для ПТБА–ПС-42 и 1100 : 1 : 0.06 для ПТБА–ПС-67 и ПТБА–ПС-116. Раствор ПТБА-2 и ДАК в стироле дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°С: ПТБА-ПС-42 и ПТБА-ПС-67 в течение 3 суток, ПТБА-ПС-116 – 7 суток. Полимеры очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в этанол.

Модификация ПТБА–ПС

Полиакриловую кислоту-*блок*-полистирол (**ПАК–ПС**) получали кислотным гидролизом. 40 мг ПТБА–ПС растворяли в 0.8 мл диоксана. 52 мкл концентрированной соляной кислоты приливали при перемешивании и выдерживали 6 ч при 80°С, не прекращая перемешивание [15], очищали трехкратным переосаждением в этанол.

Синтез квантовых точек типа ядро–оболочка

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS проводили в соответствии с методом, описанным в работе [16]. На рис. 1а приведена ПЭМ-фотография синтезированных квантовых точек, средний диаметр равен 4.5 нм.

Приготовление композитов с квантовыми точками CdSe/ZnS

10 мг блок-сополимера (ПВП–ПС, ПАК–ПС или ПТБА–ПС) растворяли в 0.5 мл ТГФ. При

перемешивании прикапывали золь квантовых точек в толуоле из расчета 10 мас. % квантовых точек в композите. Перемешивали 30 мин, затем упаривали досуха и очищали от не связавшихся квантовых точек трехкратным переосаждением в гексан.

Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров получали на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенном насосом "LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump" ("Scientific Systems"), детектором "Refractive Index Detector 2142" (LKB, "Bromma") и последовательно подключенными колонками "Waters WAT054460" и "Tosoh Biosep G3000HHR" с ТГФ в качестве элюента. Молекулярную массу рассчитывали относительно полистирольных стандартов.

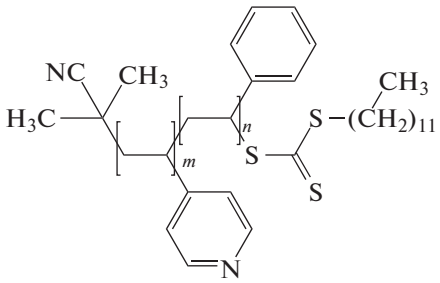
Спектры ЯМР ^{1}H полимеров ПТБА–ПС и ПВП–ПС получали из растворов в $CDCl_3$ на спектрометре MSL-300 ("Bruker", Германия) на частоте 300 МГц. В случае ПАК–ПС-41 в качестве растворителя использовали смесь $CDCl_3$ и CD_3OD в объемном соотношении 9 : 1.

Фотолюминесценцию квантовых точек CdSe/ZnS измеряли следующим образом. Кювету с 2 мл золя в хлороформе (концентрация квантовых точек 0.015 мг/мл) помещали в держатель. Под прямым углом к выходу на оптоволокно, идущее к спектрометру "USB 2000" ("Ocean Optics", США), в держатель направляли светодиодный лазер с длиной волны 405 нм, как показано на рис. 1. Лазер подключали к источнику постоянного тока, работающему при 6 В и 0.2 А. Сразу после начала облучения снимали спектр ФЛ, соответствующий 0 мин. Затем с постепенно увеличивающимся интервалом регистрировали спектры ФЛ каждые 2, 5, 10, 15, 30 мин.

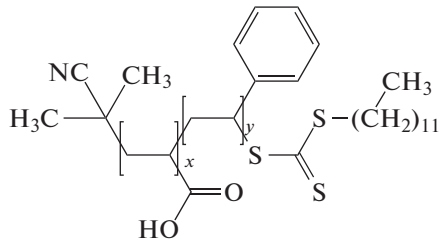
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целевые полимеры должны иметь в составе функциональный блок для связывания с квантовыми точками CdSe/ZnS, в роли которого выступает полиакриловая кислота либо поли-4-винилпиридин. Блок полистирола, не взаимодействующий с частицами, определяет диспергируемость композитных квантовых точек в органических растворителях, а в перспективе должен задавать расстояние между квантовой точкой и плазмонной наночастицей. Общий вид целевых блок-сополимеров ПВП–ПС (а) и ПАК–ПС (б) и приведен ниже.

(а)



(б)



Блок-сополимеры поли-4-винилпиридина и полистирола ПВП–ПС были получены из соответствующих мономеров последовательно методом ОПЦ-полимеризации. Блок-сополимеры полиакриловой кислоты и полистирола ПАК–ПС синтезировать из мономеров напрямую очень сложно в связи с плохой совместимостью акриловой кислоты и стирола. В связи с этим сополимеры ПАК–ПС получали кислотным гидролизом ПТБА–ПС – сополимеров поли-*трет*-бутилакрилата и стирола. Сополимеры ПТБА–ПС в свою очередь были синтезированы аналогично ПВП–ПС, т.е. последовательно.

Получению блок-сополимеров предшествовал синтез полимерных ОПЦ-агентов, представлявших собой "живой" гомополимер, несущий на цепи фрагмент ОПЦ-агента. В работе были получены два полимерных ОПЦ-агента: поли-*трет*-бутилакрилат ПТБА-2 и поли-4-винилпиридин ПВП-2. Молекулярные массы ПТБА-2 и ПВП-2 были идентичны и составляли 2×10^3, что соответствует 16 звеньям *трет*-бутилакрилата и 19 звеньям 4-винилпиридина. Такой длины функционального блока, с одной стороны, достаточно для связывания с квантовой точкой, с другой стороны, основной (до 98%) объем макромолекулы приходится на инертный полистирол, определяющий диспергируемость квантовых точек в растворителях и задающий механические свойства пленкам композитов.

На основе ПВП-2 были получены блок-сополимеры ПВП–ПС-22, ПВП–ПС-51 и ПВП–ПС-80,

Таблица 1. Характеристики полученных полимеров

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	D	ПВП(ПТБА) : ПС	Выход, %
ПВП-2	2.0	–	–	–	85
ПТБА-2	2.0	–	–	–	81
ПВП-ПС-22	22.4	28.2	1.26	2 : 20	37
ПВП-ПС-51	50.7	65.0	1.28	2 : 49	21
ПВП-ПС-80	79.6	94.7	1.19	2 : 78	32
ПТБА-ПС-41	41.2	44.9	1.09	2 : 39	38
ПТБА-ПС-67	67.0	75.5	1.13	2 : 65	34
ПТБА-ПС-116	115.8	133.6	1.15	2 : 114	74

где число соответствует среднечисленной массе $M_n \times 10^3$. ПВП-2 не растворим в стироле, поэтому реакцию вели в растворе. Общий растворитель для стирола и поли-4-винилпиридина, подходящий при этом для ОПЦ-полимеризации, подобрать не удалось. Реакцию проводили в смеси диоксан–этанол в соотношении 1 : 1. Характеристики всех синтезированных в работе полимеров приведены в табл. 1.

Состав блок-сополимеров ПВП–ПС определяли по спектрам ЯМР ^{1}H, представленным на рис. 2а. Химические сдвиги при 8.34 м.д. соответствуют ближайшим к атому азота протонам ароматического кольца винилпиридина; при 7.05 м.д. – протонам бензольного кольца стирола, кроме *пара*-положения; при 6.59 м.д. – удаленных от атома азота протонам ароматического кольца винилпиридина и протонам бензольного кольца стирола в *пара*-положении; при 1.84–1.42 м.д. – протонам основной цепи обоих блоков. Соотношения блоков, приведенные в табл. 1, считали по отношению площадей сдвигов при 8.34, 7.05 и 6.59 м.д. Для ПВП–ПС-22 расчет был выполнен следующим образом. Интеграл сигнала при 8.34 м.д., относящегося к двум протонам пиридина, приняли равным двум. Суммарный интеграл сигналов при 7.05 и 6.59 м.д., принадлежащих двум протонам пиридина и пяти протонам стирола, после вычета сигнала $CDCl_3$ при 7.26 м.д. составил 48.33. Решив систему из двух уравнений $2n = 2$; $5m + 2n = 48.33$, получили соотношение $n : m$, т.е. мольное отношение стирола к винилпиридину, равное 90 : 10. Зная массу блок-сополимеров, измеренную методом ГПХ, по полученным соотношениям блоков была определена масса исходного полимерного ОПЦ-агента как среднее арифметическое из трех значений, рассчитанных для ПВП–ПС-22, ПВП–ПС-51 и ПВП–ПС-80 (табл. 1).

Поли-*трет*-бутилакрилат ПТБА-2 хорошо растворим в стироле, поэтому синтез сополимеров вели в массе. На его основе были получены блок-сополимеры ПТБА–ПС-41, ПТБА–ПС-67 и ПТБА–ПС-116. Как и в случае с ПВП–ПС, со-

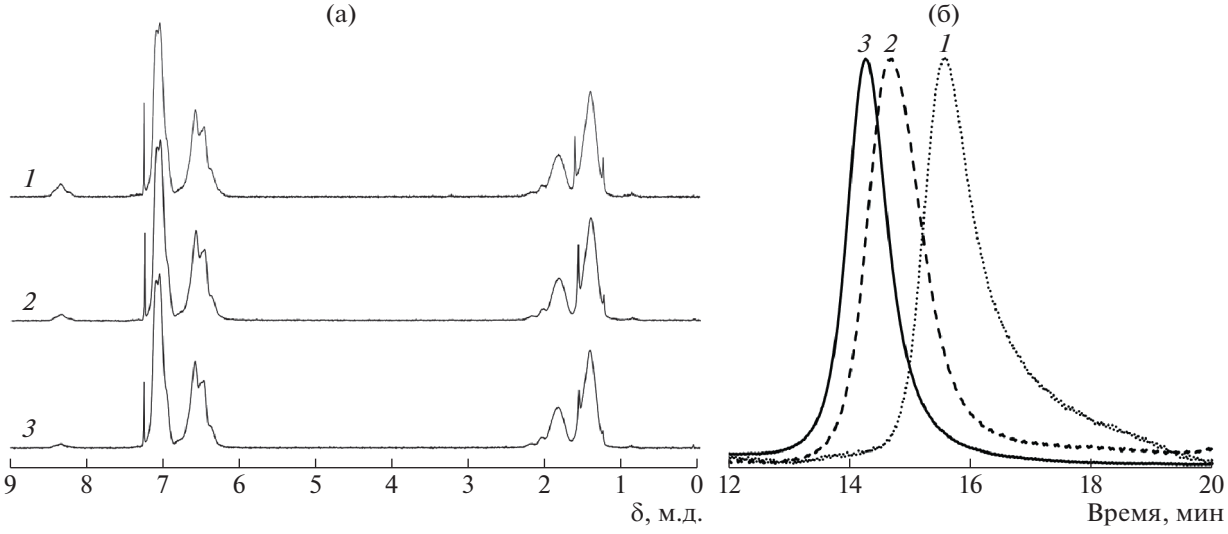


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и кривые ГПХ (б) блок-сополимеров ПВП–ПС-22 (*1*), ПВП–ПС-51 (*2*) и ПВП–ПС-80 (*3*).

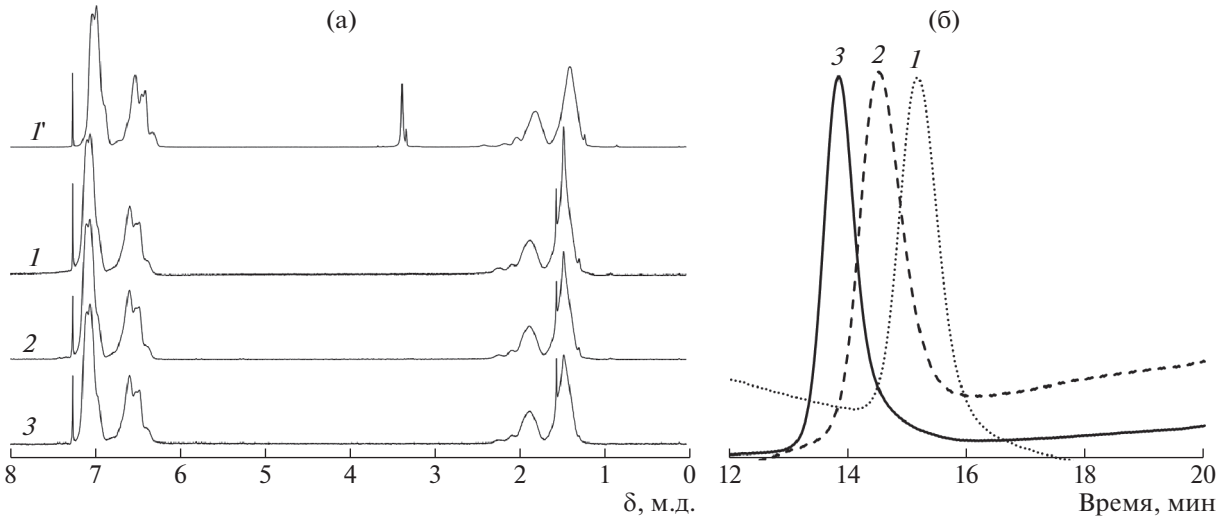
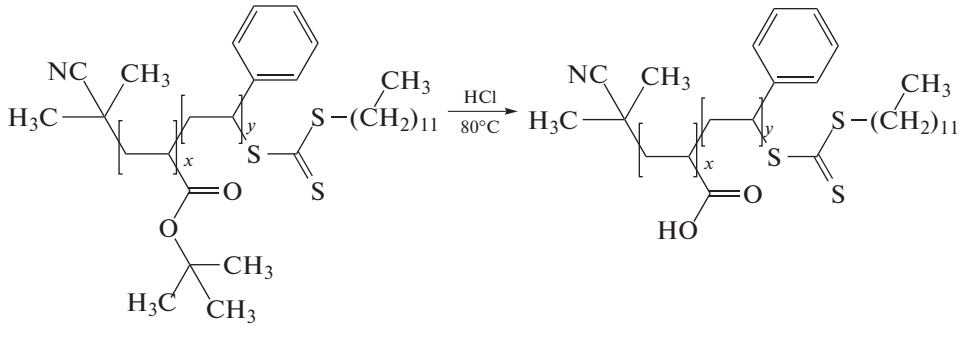


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и кривые ГПХ (б) блок-сополимеров ПТБА–ПС-41 (*1*), ПАК–ПС-41 (*1'*), ПТБА–ПС-67 (*2*) и ПТБА–ПС-116 (*3*).

став сополимеров ПТБА–ПС определяли по спектрам ЯМР ^{1}H (рис. 3а). Химические сдвиги при 7.06 и 6.59 м.д. соответствуют протонам бензольного кольца стирола; при 1.85–1.45 м.д. – протонам метильной группы *трет*-бутилакрилата и протонам основной цепи обоих блоков. Соотношения блоков, приведенные в табл. 1, считали по отношению площадей сдвигов при 7.06–6.59 и 1.85–1.45 м.д. Расчет на примере ПТБА–ПС-41 был выполнен следующим образом. Суммарный интеграл сигналов при 7.06 и 6.59 м.д., принадлежащих пяти ароматическим протонам стирола, после вычета сигнала $CDCl_3$ при 7.26, приняли равным пяти. Суммарный интеграл группы сигналов при 1.84–1.45 м.д., принадлежащих двенадцати протонам *трет*-бутилакрилата и трем алифатическим протонам стирола, после вычета сигнала воды при 1.54 м.д. составил 3.54. Решив систему из двух уравнений $5y = 5$; $12x + 3y = 3.54$, получили соотношение $y : x$, т.е. мольное отношение стирола к *трет*-бутилакрилату, равное 95.7 : 4.3. Зная массу блок-сополимеров, измеренную методом ГПХ, по полученным соотношениям блоков была определена масса исходного полимерного ОПЦ-агента как среднее арифметическое из трех значений, рассчитанных для ПТБА–ПС-41, ПТБА–ПС-67 и ПТБА–ПС-116 (табл. 1).

Синтезированные блок-сополимеры имели достаточно узкое молекулярно-массовое распределение в диапазоне 1.19–1.28 для ПВП–ПС и 1.09–1.15 для ПТБА–ПС. Более узкое ММР сополимера ПТБА–ПС объясняется более эффективным контролем молекулярно-массовых характеристик при протекании полимеризации в массе в отличие от полимеризации в смеси растворителей для ПВП–ПС. Кривые удержания ГПХ сополимеров приведены на рис. 2б (ПВП–ПС) и 3б (ПТБА–ПС). О протекании реакции по механизму ОПЦ можно судить по успешному доращиванию блоков ПС на полимерных ОПЦ-агентах, подтвержденному спектрами ЯМР ^{1}H, и унимодальной форме кривых ГПХ блок-сополимеров.

Блок-сополимеры ПАК–ПС-41, ПАК–ПС-67 и ПАК–ПС-116 были получены кислотным гидролизом из соответствующих сополимеров ПТБА–ПС:



О завершении реакции судили по изменению растворимости сополимеров и появлению взаимодействия с квантовыми точками CdSe/ZnS. Изначально растворимые в хлороформе сополимеры ПТБА–ПС после гидролиза теряли растворимость в чистом $CHCl_3$, но хорошо растворялись в смесях хлороформ–этанол в объемных соотношениях, равных мольным соотношениям блоков ПАК и ПС. Степень завершения гидролиза рассчитывали по спектрам ЯМР ^{1}H. В качестве примера на рис. 3 (кривая *1'*) приведен спектр для ПАК–ПС-41. От спектра ПТБА–ПС-41 он отличается появлением полосы метанола при 3.36 м.д. (добавка CD_3OD необходима, поскольку в чистом $CDCl_3$ сополимер ПАК-ПС не растворяется) и снижением интенсивности полосы при 1.38 м.д., значительный вклад в которую делают метильные протоны *трет*-бутила, удаляемого при гидролизе. Конверсию ПТБА в ПАК считали, сравнивая сигналы 1.84–1.45 м.д. для ПТБА–ПС-41 и идентичные им сигналы 1.79–1.38 м.д. для АК–ПС-41. Для ПТБА–ПС-41 суммарный интеграл $I_{ПТБА}$ группы сигналов при 1.84–1.45 м.д., принадлежащих двенадцати протонам *трет*-бутилакрилата и трем протонам стирола, равен 3.54 ($I_{ПТБА} = 12x + 3y = 3.54$). Для ПАК–ПС-41 суммарный интеграл $I_{ПАК}$ группы сигналов при 1.79–1.38 м.д., относящихся к трем протонам акриловой кислоты и трем протонам стирола, равен 3.18 ($I_{ПАК} = 3x + 3y = 3.18$). Мольное соотношение блоков при гидролизе не должно изменяться, поэтому значения $y = 95.7$ и $x = 4.3$, полученные при расчете состава ПТБА–ПС-41 и соответствующие мольным долям стирола и *трет*-бутилакрилата соответственно, были приравнены мольным долям стирола и акриловой кислоты в ПАК–ПС-41. Подставив значения y и x, рассчитаем интеграл $I_{ПАК100\%}$, соответствующий конверсии 100% через отношение

$$I_{ПТБА}/I_{ПАК100\%} = (12x + 3y)/(3x + 3y)$$

$$I_{ПАК100\%} = I_{ПТБА}X(3x + 3y)/(12x + 3y) =$$

$$= 3.54X(3X4.3 + 3X95.7)/(12X4.3 + 3X95.7) = 3.14$$

Полученное значение $I_{ПАК100\%}$ – наименьшее для интеграла $I_{ПАК}$, так как при конверсиях менее 100% в сигнале при 1.79–1.38 м.д. будут присутствовать протоны *трет*-бутилакрилата, увеличивая его значение.

Отнеся расчетный интеграл $I_{ПАК100\%}$ к фактическому $I_{ПАК}$, получим значение конверсии блока ПТБА в ПАК: $I_{ПАК100\%}/I_{ПАК} = 3.14/3.18 = 0.99$. Таким образом, конверсия блока ПТБА в ПАК составила 99%.

Проверку связывания блок-сополимеров ПВП–ПС, ПТБА–ПС и ПАК–ПС с квантовыми точками CdSe/ZnS осуществляли посредством реакции обмена исходного низкомолекулярного стабилизатора (олеиновая кислота) на полимерный в растворе. Последующая очистка нанокомпозитов путем многократного переосаждения зарекомендовала себя как эффективный способ выявления доли связанных с полимером квантовых точек. При загрузке до 10 мас. % квантовых точек, различий в эффективности их связывания с сополимерами ПВП–ПС и ПАК–ПС установлено не было. В обоих случаях она была высокой и концентрация квантовых точек в композитах составляла 9.6–10 мас.%. В случае немодифицированного ПТБА–ПС связывание обнаружено не было, и квантовые точки в композите после очистки отсутствовали. Описанным способом были получены композиты на основе всех шести блок-сополимеров ПАК–ПС и ПВП–ПС, содержащие 9.8 (+/–0.2) мас. % квантовых точек.

Для оценки влияния полимерного стабилизатора на фотолюминесценцию квантовых точек разбавленные золи композитов и исходных квантовых точек подвергались длительному облучению ультрафиолетовым лазером с длиной волны 405 нм. На рис. 4 приведены спектры ФЛ золей исходных квантовых точек CdSe/ZnS и композитных квантовых точек, покрытых наиболее высокомолекулярными ПАК–ПС-116 и ПВП–ПС-80. Сплошными кривыми изображены спектры ФЛ, снятые сразу после начала облучения, пунктирными – увеличенные для наглядности по оси ординат в 10 раз спектры ФЛ тех же золей через 1 сутки облучения.

Облучение золей квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой (исходные) и ПАК–ПС-116 в течение 1 суток приводит к полному исчезновению пика ФЛ при 560 нм. В случае квантовых точек, стабилизированных ПВП–ПС-80, интенсивность пика ФЛ за то же время облучения снижается на порядок, но отчетливый пик по-прежнему наблюдается, причем его максимум смещается на 20 нм в коротковолновую область (рис. 4). Такое поведение свидетельствует о критическом влиянии типа взаимодействия между стабилизатором и квантовой точкой на фотостабильность последней. При связывании по карбоксильным группам образуется ионная связь между металлом на поверхности квантовой точки и карбоксилат-анионами лиганда [17, 18]. Взаимодействие между ионами Zn^{2+} и пиридиновым кольцом идет с образованием координационной связи [14, 19].

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности ФЛ от времени облучения золей квантовых точек, покрытых разными стабилизаторами. Интенсивность ФЛ на кривых определена как максимум ординаты пика ФЛ, отнесенный к наибольшему значению этого максимума, наблюдаемого в золях квантовых точек CdSe/ZnS и принятого за 100%.

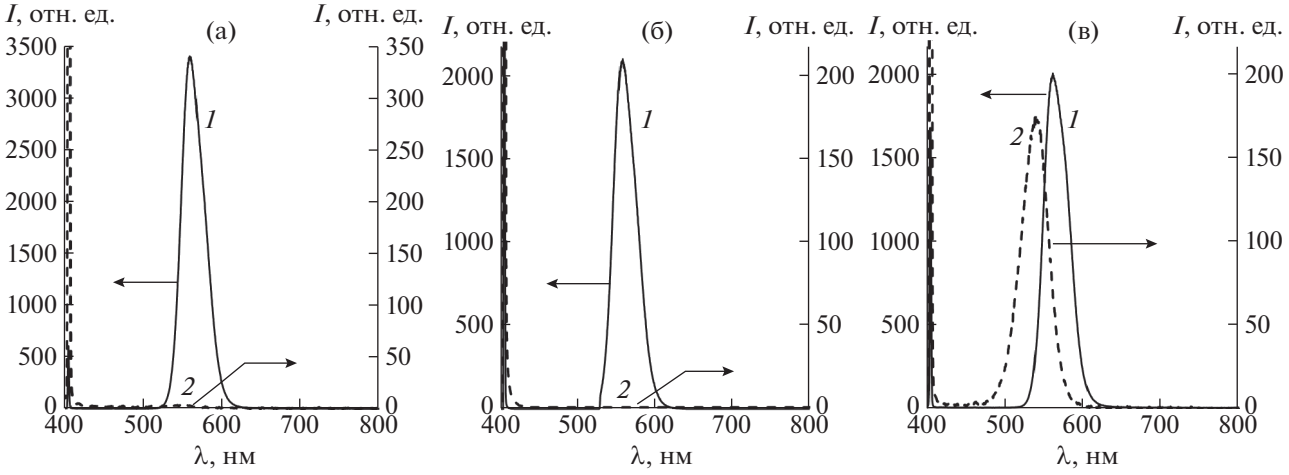


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции исходных (а) и композитных квантовых точек, стабилизированных ПАК–ПС-116 (б) и ПВП–ПС-80 (в). Сплошные кривые *1* получены сразу после начала облучения, пунктирные кривые *2* – через 1 сутки облучения.

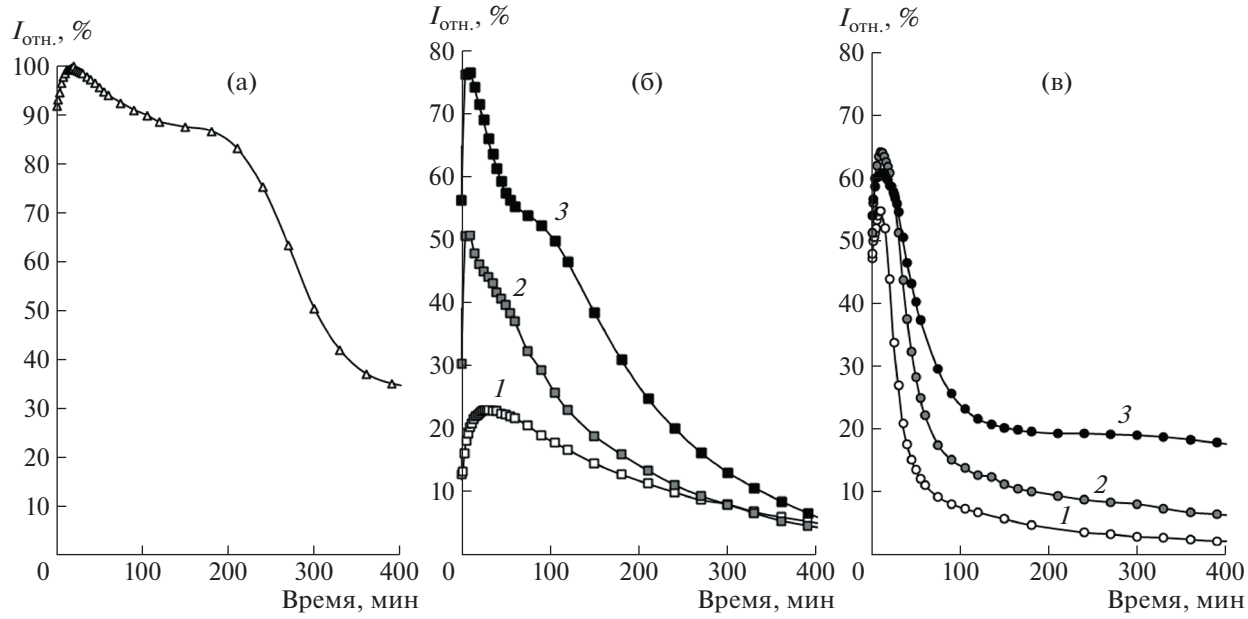


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности фотолюминесценции от времени облучения золей исходных (а) и композитных квантовых точек, стабилизированных ПАК–ПС-41 (*1*), ПАК–ПС-67 (*2*) и ПАК–ПС-116 (*3*) (б), а также ПВП–ПС-22 (*1*), ПВП–ПС-51 (*2*), ПВП–ПС-80 (*3*) (в).

Максимальное значение интенсивности ФЛ было зафиксировано для золя исходных квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой. При замене олеиновой кислоты на блок-сополимеры максимальное значение ФЛ снижается на 22–78% для композитов ПАК–ПС и на 35–45% для композитов ПВП–ПС. При этом, чем выше масса блок-сополимера, тем менее выражено снижение интенсивности ФЛ, что, по всей видимости, связано с плотностью покрытия квантовой точки стабилизатором. Чем плотнее оболочка, тем лучше поверхность квантовой точки изолирована от воздействия кислорода и воды, в наибольшей степени ответственных за гашение ФЛ. Исходные квантовые точки покрыты монослоем олеиновой кислоты со следовыми количествами триоктилфосфина. При замене стабилизатора, вероятно, имеет место кооперативный эффект, когда молекул олеиновой кислоты из оболочки вытесняется больше, чем присоединяется звеньев блока ПАК или ПВП. Однако с увеличением длины блока ПС “бреши” в защитной

оболочке компенсируются уплотнением внешней короны из полистирола.

Суммируя результаты, стоит отметить, что все синтезированные в работе функциональные блок-сополимеры полистирола с полиакриловой кислотой и поли-4-винилпиридином могут быть использованы в качестве стабилизаторов квантовых точек CdSe/ZnS. Наблюдаемое снижение максимального значения интенсивности ФЛ может быть минимизировано увеличением длины блока полистирола. Обнаруженное улучшение фотостабильности квантовых точек, покрытых блок-сополимерами ПВП–ПС, выражающееся в сохранении пика ФЛ после облучения на протяжении 1 суток, может быть использовано в дальнейших исследованиях, направленных на создание высокоэффективных полимерных стабилизаторов для квантовых точек. Среди рассмотренных в работе полимерных лигандов лучшие свойства с точки зрения фотостабильности квантовых точек CdSe/ZnS имел блок-сополимер ПВП–ПС-80 с длиной блоков поливинилпиридина и полистирола 2×10^3 и 80×10^3 соответственно.

Авторы выражают благодарность А.Н. Антонову за изготовление крепления лазера для держателя кювет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-00326).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park H.C., Isnaeni, Gong S., Cho Y.-H.* // Small. 2017. P. 1701805.
2. *Trotsiuk L., Muravitskaya A., Kulakovich O., Guzatov D., Ramanenka A., Kelestemur Y., Demir H.V., Gaponenko S.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 105201.
3. *Zhang W., Caldarola M., Lu X., Orrit M.* // ACS Photonics. 2018. V. 5. P. 2960.
4. *Cho S.-Y., Jeon H.-J., Yoo H.-W., Cho K.M., Jung W.-B., Kim J.-S., Jung H.-T.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 7273.
5. *Kim K.-S., Zakia M., Yoon J., Yoo S.I.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 224.
6. *Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 8458.
7. *Willcock H., O'Reilly R.K.* // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 149.
8. *Spruell J.M., Levy B.A., Sutherland A., Dichtel W.R., Cheng J.Y., Stoddart J.F., Nelson A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 346.
9. *Boyer C., Granville A., Davis T.P., Bulmus V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 3773.
10. *Lowe A.B., Sumerlin B.S., Donovan M.S., McCormick C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 11562.
11. *Qiu X.-P., Winnik F.M.* // Macromolecules 2007. V. 40. P. 872.
12. *Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Karpov O.N., Talrose R.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 144.
13. *Palaniappan K., Hundt N., Sista P., Nguyen H., Hao J., Bhatt M.P., Han Y.-Y., Schmiedel E.A., Sheina E.E., Biewer M.C., Stefan M.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 1802.
14. *Bugakov M., Boiko N., Samokhvalov P., Zhu X., Moller M., Shibaev V.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 4326.
15. *Davis K.A., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4039.
16. *Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 531.
17. *Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 2178.
18. *Ezhov A.A., Karpov O.N., Merekalov A.S., Abramchuk S.S., Bondarenko G.N., Talroze R.V.* // J. Luminescence. 2020. V. 220. P. 116992.
19. *Zen'kevich E.I., Sagun E.I., Yarovoi A.A., Shul'ga A.M., Knyukshto V.N., Stupak A.P., von Borczyskowski C.* // Optics Spectroscopy. 2007. V. 103. P. 958.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 496–508

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:547.538.141:546.59

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© 2021 г. Я. И. Дериков[a,*], А. Д. Яблонович[b], Е. А. Литманович[c], С. В. Амарантов[d], Е. В. Черникова[a,c], Я. В. Кудрявцев[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, Россия*

[c] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия*

[d] *ФНИЦ "Кристаллография и фотоника", Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук 119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия*

**e-mail: derikoff@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.07.2021 г.
После доработки 31.08.2021 г.
Принята к публикации 13.09.2021 г.

Методами статического и динамического светорассеяния, а также малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано поведение композитов на основе блок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина и сферических наночастиц золота в диметилформамиде. В отсутствие наночастиц сополимер молярной массой порядка 10^4 г/моль, полученный контролируемой радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи, образует мицеллы из небольшого числа цепей в среде, являющейся хорошим растворителем для обоих блоков. В то же время золь наночастиц, стабилизированных бромидом тетраоктиламмония, формирует в диметилформамиде флокулы размером в десятки нанометров. Добавление блок-сополимера приводит к разрушению флокул и стабилизации наночастиц в мицеллах радиусом около 5 нм. Еще более эффективным способом получения устойчивых композитов является лигандный обмен низкомолекулярного стабилизатора наночастиц на блок-сополимер в смешанном растворителе тетрагидрофуран–этанол. Такой композит обладает хорошей пленкообразующей способностью, причем концентрация наночастиц золота в нем может быть увеличена центрифугированием как минимум до 43 мас. % После переноса композита в диметилформамид возникают мицеллы с широким распределением по размеру, средний размер которых составляет около 10 нм. Стабилизирующая способность блок-сополимера снижается при уменьшении содержания в нем звеньев 4-винилпиридина, обеспечивающих взаимодействие с поверхностью наночастиц золота.

DOI: 10.31857/S2308113921060085

ВВЕДЕНИЕ

Один из способов модификации материалов на основе блок-сополимеров связан с созданием гибридных композитов с наночастицами [1–3], которые, как и блок-сополимеры, способны образовывать высокоупорядоченные структуры посредством самоорганизации [4]. В зависимости от химической природы наночастицы могут существенно улучшить механические, барьерные, электрические, оптические и другие характеристики матричных полимеров при сохранении хорошей способности к их переработке в изделия [5, 6]. Так, блок-сополимеры, легированные наночастицами благородных металлов, рассматривают как перспективные гибридные материалы, объединяющие плазмонные, каталитические или другие функциональные свойства наночастиц с их периодическим пространственным расположением в доменах блок-сополимера, возникающих в результате микрофазного разделения [7, 8]. Подходящие для этой цели наночастицы должны обладать стабильностью к агрегации, смешиваться по меньшей мере с одним из блоков сополимера и соответствовать размеру и форме доменов образующейся микроструктуры.

К наиболее перспективным мономерам для создания блок-сополимерных материалов с четко выраженной микрофазно-расслоенной структурой

в настоящее время относят 2- и 4-винилпиридин [9]. Из литературы также известна способность поверхности золота к селективному взаимодействию с блоком винилпиридина, обусловленная присутствием пиридинового кольца в повторяющемся звене полимера [10–12]. Предполагается, что эти блоки прочно адсорбируются на наночастицах за счет большого количества контактов [12, 13].

В работе [14] нами был предложен быстрый и удобный способ перевода наночастиц золота из водной среды в органическую, в котором агентом фазового переноса выступает блок-сополимер стирола и 2- или 4-винилпиридина. С использованием данного подхода была показана возможность формирования композитов на основе коммерческих диблок-сополимеров стирола и винилпиридина и наночастиц золота, в которых блок-сополимер одновременно играет роль стабилизатора, препятствующего агрегации наночастиц, и матрицы, обеспечивающей их селективное расположение в доменах заданного типа [15]. Из полученных композитов методом спин-коатинга были приготовлены пленки, обладающие способностью к микрофазному разделению с формированием цилиндрических доменов винилпиридина диаметром в десятки нанометров. Содержание наночастиц в композитах составляет до 5 мас. %, они диспергированы в матрице полимера и располагаются преимущественно внутри доменов винилпиридина вблизи доменных границ.

Отдельное исследование композитов на основе коммерческого диблок-сополимера стирола с 2-винилпиридином [16] было посвящено сопоставлению стабилизирующего эффекта декантиола, полистирола-SH, поли(2-винилпиридина)-SH, сополимеров полистирол–*блок*–поли(2-винилпиридин) и полистирол–*блок*–поли(4-винилпиридин), способных взаимодействовать с поверхностью золота. С этой целью были приготовлены тонкие пленки композита с микрофазно-расслоенной морфологией цилиндрических мицелл. Методами АСМ и РЭМ была изучена морфология поверхности пленки и распределение наночастиц в матрице блок-сополимера. Во всех случаях наночастицы располагались внутри доменов винилпиридина или на доменных границах. Диблок-сополимер оказался наиболее эффективным стабилизатором наночастиц как с точки зрения обеспечения их нужной локализации, так и для предотвращения агрегации.

Продукты контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения–фрагментации (**ОПЦ-полимеризация**), также широко применяются для стабилизации наночастиц золота [17–20]. Особый интерес представляют недавние работы, в которых были продемонстрированы возможности создания микроструктур типа “планета–спутники”, состоящих из наночастиц разного размера [21–23], а также возможность формирования микрофазно-расслоенной структуры в полимерной щетке, адсорбированной на поверхности частицы [24].

Структурирование диблок-сополимеров и композитов на их основе в мицеллы различного типа наблюдали не только в пленках, но и в растворе [25, 26]. В последнем случае для характеризации таких структур лучше всего подходят методы рассеяния (видимый свет, рентген, нейтроны). Недавно методом динамического светорассеяния нам удалось исследовать агрегационное поведение ОПЦ-блок-сополимеров стирола с акрилатами [27]. Такие сополимеры характеризуются относительно небольшой молярной массой, что позволяет наблюдать за перестройкой морфологии системы при изменении температуры и степени селективности растворителя по отношению к блокам сополимера.

В настоящей работе мы используем методы статического и динамического светорассеяния, а также малоуглового рентгеновского рассеяния, чтобы изучить структуру ОПЦ-диблок- и триблок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина в ДМФА, который, согласно литературным данным [28–35], является хорошим растворителем для обоих блоков со слабой селективностью по отношению к поли(4-винилпиридину) и плохим – для наночастиц золота, которые в этой среде не могут быть надежно стабилизированы слабыми низкомолекулярными ПАВ типа бромида тетраоктиламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Стирол и 4-винилпиридин (оба 99%, “Sigma-Aldrich”) очищали перегонкой в вакууме по стандартной методике. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при −3°C. ОПЦ-агенты – 2-цианопропилдодецилтритиокарбонат ($C_{12}H_{25}$–SC(=S)S–$C(CH_3)_2CN$, **ЦТК**) и 3-азидо-1-пропиловый эфир (2-додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовой кислоты ($C_{12}H_{25}$–SC(=S)S–$C(CH_3)_2C(=O)O(CH_2)_3N_3$, **азид-ТК**) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ДМСО (99%); дибензилтритиокарбонат ($C_6H_5CH_2$–SC(=S)S–$CH_2C_6H_5$, **БТК**) синтезировали и охарактеризовывали, как описано ранее [36]. ДМФА (ГПХ) и метанол (“Fluka”) перед применением перегоняли.

Для синтеза наночастиц золота использовали золотохлористоводородную кислоту ($HAuCl_4 \cdot nH_2O$, х.ч., 49 мас. % Au, “Аурат”, Россия), бромид тетраоктиламмония (**ТОАБ**, 98%, “Acros Organics”) и боргидрид натрия ($NaBH_4$, 99%, “Acros Organics”).

Синтез блок-сополимеров

Синтез блок-сополимеров проводили двустадийным методом. На первой стадии в присутствии ОПЦ-агента полимеризовали первый мономер. Полученный полимер выделяли и вводили в полимеризацию другого мономера на второй стадии.

Для синтеза диблок-сополимеров полистирола и поли(4-винилпиридина) (**П-4-ВП**), содержащих концевые $C_{12}H_{25}$–SC(=S)S и цианоизопропильную группы, вначале растворяли заданное количество ЦТК (0.09 или 0.18 моль/л) и ДАК (0.01 моль/л) в стироле. Растворы заливали в ампулы, подсоединяли их к вакуумной установке и дегазировали содержимое до остаточного давления ~5×10^{-3} мм рт.ст. После этого ампулы отпаивали, помещали в термостат, разогретый до 80°C, и полимеризовали в течение 5 суток. Затем ампулы охлаждали в жидком азоте, вскрывали, содержимое растворяли в бензоле и полимеры лиофильно высушивали в вакууме. По данным ГПХ синтезированные образцы ПС характеризовались $M_n = 4.5 \times 10^3$ г/моль, $Đ = 1.13$ (ПС-1) и $M_n = 95 \times 10^3$ г/моль, $Đ = 1.12$ (ПС-2). Для синтеза блок-сополимеров ПС-1 или ПС-2 в заданной концентрации (0.04 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) растворяли в 4-винилпиридине, растворы заливали в ампулы и повторяли процедуры, описанные выше. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 2 суток. Полученные образцы растворяли в хлороформе, высаживали в холодный диэтиловый эфир, промывали метанолом. Далее полимеры помещали в сушильный шкаф при 40°C, выдерживали в течение 5 дней. Синтезированные диблок-сополимеры ПС–*блок*–П-4-ВП были охарактеризованы методами ГПХ и ЯМР ^{1}H.

Синтез диблок-сополимера с концевой азидной группой N_3-ПС–*блок*– П-4-ВП осуществляли следующим образом. Растворяли заданное количество азид-ТК (0.181 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) в стироле. Реакционную смесь переносили в ампулу, дегазировали и ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 7 суток. Полистирол выделяли лиофильным высушиванием из бензола в вакууме. По данным ГПХ $M_n = 3 \times 10^3$ г/моль и $Đ = 1.21$ (ПС-3). Затем ПС-3 (0.035 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) растворяли в 4-винилпиридине, реакционную смесь готовили как описано выше. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 7 дней. Блок-сополимер растворяли в хлороформе, высаживали в холодный диэтиловый эфир, промывали метанолом и сушили до постоянной массы при 40°C.

Триблок-сополимер ПС–*блок*–П-4-ВП–*блок*–ПС синтезировали с использованием симметричного тритиокарбоната БТК. Для этого 0.1 моль/л БТК и 5×10^{-3} моль/л ДАК растворяли в стироле. Реакционную смесь готовили по описанной выше методике. Полимеризацию стирола проводили при 80°C в течение 7 дней. По данным ГПХ $M_n = 6.4 \times 10^3$ г/моль и $Đ = 1.18$ (ПС-4). Для синтеза блок-сополимера с 4-винилпиридином использовали 0.035 моль/л ПС-3 и 5×10^{-3} моль/л ДАК. Полимеризацию осуществляли при 80°C в течение 7 дней. Блок-сополимер выделяли как описано выше.

Синтез наночастиц и нанокомпозитов на их основе

Синтез сферических (диаметр 4–5 нм) органофильных наночастиц золота проводили методом Сондерса [37], восстанавливая золото из раствора $HAuCl_4$ боргидридом натрия. В качестве стабилизатора и агента фазового переноса использовали ТОАБ [38]. Подробная методика синтеза описана в нашей работе [15], а ПЭМ-микрофотография высушенного золя наночастиц приведена в работе [14]. Перенос наночастиц из толуола в ДМФА осложнен их склонностью к агрегации как при удалении растворителя, так и при разбавлении исходного золя. В связи с этим золь упаривали до 70–80% от исходного объема на роторном испарителе с последующим разбавлением ДМФА до изначального объема. Циклы упаривания–разбавления повторяли до тех пор, пока добавленный объем ДМФА не становился равным исходному объему золя. Наблюдали небольшое уширение плазмонного пика поглощения золя наночастиц в ДМФА по сравнению с золем в толуоле, но положение максимума пика не менялось, что свидетельствовало об успешном переносе наночастиц.

Нанокомпозиты на основе блок-сополимеров ПС–П-4-ВП и наночастиц золота получали из раствора образцов полимера в смеси этанола (хороший растворитель для П-4-ВП и осадитель для ПС) и ТГФ (хороший растворитель для ПС и осадитель для П-4-ВП). К растворам при перемешивании добавляли рассчитанное количество золя наночастиц в толуоле. Перемешивание продолжали 3 суток, затем растворитель упаривали на роторном испарителе, добавляли толуол, обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин, центрифугировали, осадок промывали толуолом и сушили до постоянной массы. По окончании реакции регистрировали спектр поглощения и по калибровочной кривой определяли концентрацию наночастиц золота.

Для дополнительной очистки композита от несвязанного полимера его растворяли в хлороформе и центрифугировали при 15000 об/мин на протяжении 7–8 ч. По окончании центрифугирования верхний, наименее окрашенный слой раствора, быстро отбирали пипеткой. Интенсивно окрашенный осадок почти моментально начинал

переходить обратно в раствор, поэтому отделить твердый осадок от раствора не удавалось. Концентрированный раствор композита объемом 10–25% от начального собирали, а отделенный слабо окрашенный раствор центрифугировали повторно. Осадки, полученные после двух циклов центрифугирования, объединяли, разбавляли растворителем до исходного объема, пропускали через фильтр 0.2 мкм и регистрировали спектр поглощения наночастиц для определения содержания золота в композите.

Светорассеяние

Перед опытами по светорассеянию растворы очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" с тефлоновой мембраной с диаметром пор 0.2 мкм. Измерения проводили, используя многоугловой спектрометр динамического и статического рассеяния света "Photocor Complex" фирмы "Photocor Instruments" (Россия), оборудованный He-Ne-лазером (мощность 10 мВт, $\lambda = 633$ нм) и кросс-корреляционной системой счета фотонов "Photocor-PC2" (время накопления сигнала 600 с).

Математическую обработку результатов измерений выполняли при помощи программы DynaLS как описано в работе [39]. Из значений коэффициента диффузии D_e, экстраполированного к нулевой концентрации полимера, рассчитывали гидродинамический радиус R_h по уравнению Стокса–Эйнштейна: $R_h = \dfrac{kT}{6\pi\eta D_e}$, где η – вязкость растворителя.

Молекулярно-массовые характеристики агрегатов диблок-сополимера определяли методом статического светорассеяния под углом 90° при концентрации раствора полимера в ДМФА в диапазоне 1.25–10.0 г/л. Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0.139 \pm 0.004$ см^3/г при температуре 25°C находили с помощью дифференциального рефрактометра "T-Rex" фирмы "Wyatt Technology" со светодиодным лазером $\lambda = 633$ нм. Результаты статического светорассеяния обрабатывали с использованием уравнения Дебая [40]

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$$

Здесь $K = \dfrac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A}\left(\dfrac{dn}{dc}\right)^2$ – оптическая постоянная раствора, R_θ – отношение Рэлея, M_w – средневесовая ММ, A_2 – второй вириальный коэффициент.

Отношение Рэлея определяли по формуле $R_\theta = \alpha(G - G_0)$, где $\alpha = \dfrac{1.1415\times10^{-5}}{(G_{тол} - G_{темн})} * \dfrac{n_0}{n_{тол}}$ – прибор-

ный коэффициент, $n_{тол} = 1.494$ – показатель преломления толуола, $G_{темн}$ – темновой ток, $G_{тол}$ – интенсивность рассеяния для толуола, G_0 – интенсивность рассеяния для чистого растворителя, G – интенсивность рассеяния для исследуемого раствора.

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Эксперименты методом малоуглового рентгеновского рассеяния выполняли на лабораторной установке "HECUS" (Австрия). Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом и длиной волны характеристического излучения $\lambda(CuK_\alpha) = 1.54$ Å в режиме $U = 50$ кВ, $I = 40$ мА. Отсечку β-линии характеристического излучения выполняли с помощью никелевой фольги толщиной 50 мкм. Штриховую геометрию рентгеновского пучка на образце размером 0.25 × × 8 мм формировали с помощью коллиматора Кратки [41]. Рассеянное излучение регистрировали линейным позиционно-чувствительным газовым детектором, установленным на расстоянии 267 мм от образца. Переход к шкале модуля вектора рассеяния и введение коллимационной поправки, учитывающей неточечный размер пучка на образце, выполняли по стандарту бегената серебра [42].

Для анализа экспериментальной кривой рассеяния $I_{exp}(q)$ от полимерного раствора использовали модельные системы, структурные факторы которых известны из литературы: "массовый фрактал", используемый для описания агрегатов [43], персистентная цепь с исключенным объемом [44] и диблок-сополимер [45]. Суммарную интенсивность рассеяния $I_{mod}(q)$ представляли в виде

$$I_{mod}(q) = w_{Agg}V_{Agg}^2 I_{Agg}(q) + \\ + w_{PCh}V_{PCh}^2 I_{PCh}(q)(1 + S(q)),$$

где через w и V обозначены объемная доля и объем агрегатов (Agg) и отдельных цепей сополимера (PCh). Вклад агрегатов дается формулой [43]

$$I_{Agg}(q) = \frac{\Gamma(D_m - 1)\sin[(D_m - 1)\operatorname{arctg}(l_c q)]}{l_c q[1 + (l_c q)^2]^{(D_m-1)/2}},$$

в которой $\Gamma(\mu)$ – гамма-функция, l_c – корреляционная длина, D_m – размерность фрактального пространства. Вклад отдельных полимерных цепей [44]

$$I_{PCh}(q) = \frac{2N}{x^2}(e^{-x} - 1 + x) + \\ + \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x}\right)e^{-x}\right]\frac{1}{N_K},$$
$$x = R_{g\,PCh}^2 q^2$$

возрастает за счет их блочного строения [45]:

$$S(q) = \left(\frac{F(x)}{N} - 2\chi\right)^{-1},$$

$$F(x) = \frac{g(1,x)}{g(f,x)g(1-f,x) - (g(1,x) - g(f,x) - g(1-f,x))^2/4},$$

где N, N_K, $R_{g\ PCh}$ и f – степень полимеризации, число сегментов Куна, радиус инерции и состав полимерной цепи, $g(p,x) = \frac{2(e^{-px} - 1 + px)}{x^2}$.

Поиск параметров модели проводили путем минимизации среднеквадратичной невязки $\chi^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n}[q_j^2 I_{\exp}(q_j) - q_j^2 I_{mod}(q_j)]^2$ между экспериментальной и модельной кривыми рассеяния по методу BFGS [46], численно реализованному в алгоритме NL2SOL [47], n – число экспериментальных точек.

В случае рассеяния на композите использовали модель ядро–оболочка, в которой составляющая ядро наночастица представлена либо однородным телом (сфера, трехосный эллипсоид), либо телом с радиально-симметричным спадающим распределением плотности, вокруг которого полимер образует сферически-симметричную оболочку. Максимальный диаметр D_{max} частицы находили с помощью программы GNOM [48] из условия обращения в ноль функции парных расстояний $P(d)$, связанной с интенсивностью рассеяния интегральным уравнением Фредгольма первого рода $I(q) = 4\pi\int_0^{D_{max}} P(r)\frac{\sin(qr)}{qr}$, $r = d/2$. Радиальное распределение плотности $\rho(r)$ рассчитывали как сумму ряда $\rho(r) \approx \rho_L(r) = \sum_{l=0}^{L}\rho_l(r)$, вычисляя парциальные плотности из парциальных амплитуд рассеяния $A_l(q)$ с помощью преобразования Ханкеля

$$\rho_l(r) = (-1)^l\sqrt{2/\pi}\int_0^{q_{max}} q^2 A_l(q) J_l(qr)\,dq,$$

где $I(q) = 2\pi^2\sum_{l=0}^{L}|A_l(q)|^2$, а $J_l(qr)$ – функция Бесселя первого рода порядка l. Поскольку интенсивность рассеяния инвариантна относительно смены знака коэффициентов радиальной функции плотности, в качестве критерия сходимости использовали R-фактор для обеих этих функций в виде

$$R(I_{exp}, I_{mod}^{(k)}) = \int_0^{\infty}[I_{exp}(q) - I_{mod}^{(k)}(q)]^2 q^4 dq / \int_0^{\infty} I_{exp}^2(q) q^4 dq,$$

$$R(\rho_l^{(k)}, \rho_l^{(k+1)}) = \int_0^{R}[\rho_l^{(k)}(r) - \rho_l^{(k+1)}(r)]^2 r^2 dr / \int_0^{R}[r\rho_l^{(k)}(r)]^2 dr$$

(k – число итераций).

Спектроскопия и атомно-силовая микроскопия

Спектры поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра “Unicam UV-500”, работающего в УФ- и видимом диапазоне.

Пленки отливали с помощью спин-коатера WS-650Mz-23NPP (“Laurell”, США). 60–70 мкл 0.5 мас. % растворов композитов в хлороформе наносили на кремниевую подложку и раскручивали ее до 3000 об/мин. Измерения методом АСМ проводили с помощью зондового микроскопа “NTEGRA Prima” (“НТ-МДТ”, Россия) в полуконтактной моде с амплитудой колебаний зонда 20–25 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез блок-сополимера и его структура в ДМФА

Синтез блок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина методом ОПЦ-полимеризации с использованием дитиобензоатов и циклических тритиокарбонатов описан в литературе [49–51]. В данной работе при синтезе диблок-сополимеров предпочтительнее использовать стирол в качестве первого мономера. В этом случае продукт блок-сополимеризации характеризуется более узким ММР. Блок-сополимеры синтезировали в присутствии несимметричного и симметричного тритиокарбонатов, позволяющих получить в две стадии диблок- и триблок-сополимер, соответственно [52]. Как показал эксперимент, эта стратегия оправдала себя, и во всех случаях удалось получить блок-сополимеры, не содержащие примеси полимерного ОПЦ-агента (ПС).

В табл. 1 суммированы данные по синтезу блок-сополимеров. Видно, что при использова-

Таблица 1. Условия синтеза и ММ характеристики блок-сополимеров

Блок-сополимер	Стадия 1					Стадия 2				
	ОПЦ-агент	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$Đ$	Полимер	Выход, %	[полиОПЦ], моль/л	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$Đ$	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль (ЯМР)
	ГПХ							ГПХ		
Б-1	ЦТК	4.5	1.13	ПС-1	68.7	0.04	82.5	9.8	1.29	7.7
Б-2	ЦТК	9.5	1.12	ПС-2	71.4	0.04	68.3	16.7	1.28	14.6
Б-3	азид-ТК	3.0	1.21	ПС-3	71.9	0.035	98.1	28.1	1.16	–
Б-4	БТК	6.4	1.18	ПС-4	86.1	0.035	96.2	22.2	1.74	–

нии монофункциональных тритиокарбонатов сополимеры характеризуются узким ММР, в случае БТК молекулярно-массовое распределение триблок-сополимера уширяется, однако на хроматограммах отсутствуют следы исходного полимерного ОПЦ-агента (ПС-4).

Для изучения поведения блок-сополимеров в ДМФА были использованы методы рассеяния света и рентгеновских лучей. Ранее мы показали, что диблок-, триблок- и пентаблок-сополимеры стирола и алкилакрилатов склонны к самоорганизации в этой среде [27]. В работе [29] на основании данных РЭМ и измерений краевого угла для пленок сополимера ПС–*блок*–П-4-ВП, полученных из ДМФА, сделан вывод о том, что при любом соотношении длин блоков в этом растворителе образуются рыхлые мицеллы, сердцевину которых составляют блоки ПС, а оболочку – блоки П-4-ВП.

На рис. 1а приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическому радиусу для растворов диблок-сополимера Б-2 в ДМФА при разной концентрации полимера. Видно, что распределение унимодально, а положение максимума, отвечающего наиболее вероятному значению радиуса частиц $R_h = 6 \pm \pm 1$ нм, не изменяется. Кажущееся уширение пика при малых концентрациях вызвано снижением соотношения сигнал : фон. Интенсивность рассеяния линейно возрастает с увеличением концентрации полимера (рис. 1б), что также свидетельствует об отсутствии дополнительной агрегации макромолекул.

Для анализа молекулярно-массовых характеристик сополимера построили зависимость коэффициента рассеяния R_θ от концентрации раствора в координатах уравнения Дебая–Зимма (рис. 2). Анализ параметров полученной прямой позволил оценить $M_w = 47.6 \times 10^3$ г/моль и второй вириальный коэффициент $A_2 = 4.8 \times 10^{-7}$ моль л/г^2. Поскольку $A_2 > 0$, ДМФА является термодинамически хорошим растворителем для блок-сополимера Б-2. В то же время значение M_w, определенное методом светорассеяния, примерно втрое превышает значение M_n, найденное из данных ЯМР ^{1}H. Такое различие противоречит экспериментальным данным о величине дисперсности $Đ$, которая по данным ГПХ для блок-сополимера не превышает 1.3 (табл. 1). Противоречие исчезает, если предположить, что цепи сополимера Б-2 самоорганизуются в ДМФА в мицеллы, что согласуется с литературными данными о поведении диблок-сополимера ПС–*блок*–П-4-ВП в слабо селективном растворителе [28, 29, 35].

Анализ кривой малоуглового рентгеновского рассеяния, полученной для раствора блок-сополимера Б-2 в ДМФА концентрацией $c = 19.7$ г/л и построенной на рис. 3, показывает, что зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора можно представить в виде взвешенной суммы вкладов, вносимых агрегатами $I_{mod}(q)$ и отдельными цепями $I_{PCh}(q)$. Агрегаты характеризуются фрактальной размерностью $D_m = 2.78$ и радиусом инерции $R_{g\ Agg} = 4.1$ нм, на них рассеивается 82% интенсивности падающего излучения. Рассеяние на отдельных цепях существенно усиливается в диапазоне значений волнового вектора $q = 0.5–2.0$ нм$^{-1}$ за счет сегрегации блоков ПС и П-4-ВП в сополимере, которая характеризуется пространственным масштабом $R_{g\ PCh} = 1.8$ нм.

Полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния оценки размера агрегатов и отдельных цепей существенно занижены по сравнению с данными светорассеяния. В этой связи отметим, что количественные расхождения между результатами рассеяния света и рентгеновских лучей типичны для структурированных полимерных растворов [53]. Тем не менее, оба метода свидетельствуют об агрегации сополимера ПС–*блок*–П-4-ВП в ДМФА.

Стабилизация наночастиц золота в ДМФА

Хотя наночастицы золота, стабилизированные ТОАБ, устойчивы в ДМФА в течение длительного времени, их исследование методом светорассеяния затруднено, так как не удается провести

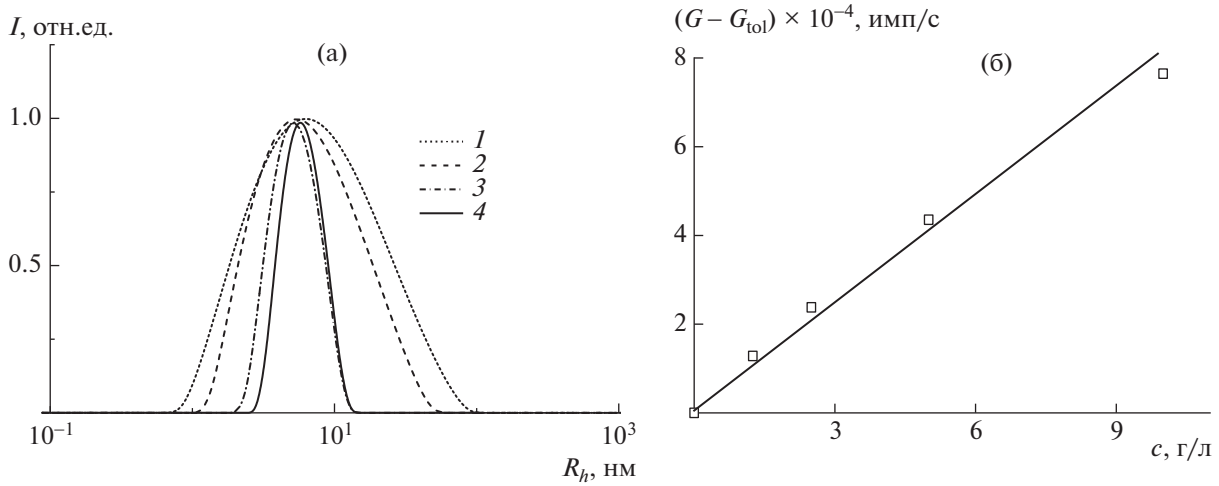


Рис. 1. Изменение распределения интенсивности I по гидродинамическому радиусу R_h (а) и общей интенсивности светорассеяния G (б) с ростом концентрации c = 1.25 (*1*), 2.5 (*2*), 5.0 (*3*) и 10.0 г/л (*4*) сополимера ПС–*блок*–П-4-ВП в ДМФА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

предварительное фильтрование раствора. При использовании целлюлозного фильтра раствор мутнеет, а в случае нейлонового фильтра происходит увеличение интенсивности сигнала после фильтрования. В обоих случаях фильтры не являются химически инертными по отношению к ДМФА. Если брали тефлоновый фильтр с диаметром пор 200 нм, то золь из красного становился бледно-розовым, и резкое падение концентрации наночастиц подтверждалось светорассеянием и по спектру поглощения. Разбавление раствора путем добавления ДМФА ничего не меняет. Поскольку даже чистый ТОАБ фильтруется плохо, можно предположить, что его длинные молекулы формируют в растворе лабильные агрегаты – флокулы. Характерный размер этих образований (~50 нм) можно оценить по кривым светорассеяния для нефильтрованных образцов, показанным на рис. 4. Его небольшое увеличение (от 60 до 70 нм) с разбавлением золя наночастиц свидетельствует в пользу того, что флокулы воз-

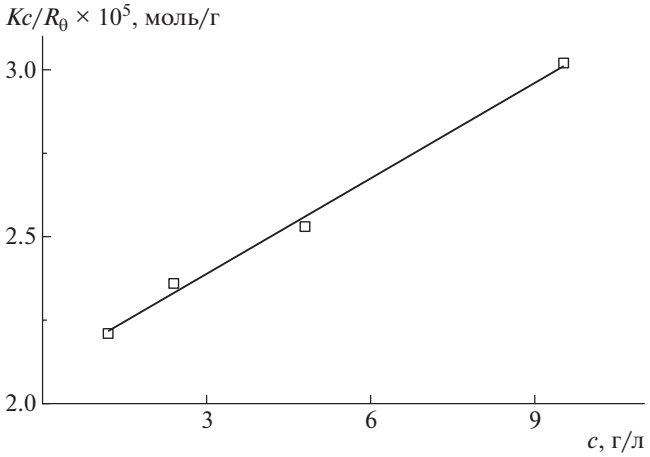


Рис. 2. Зависимость коэффициента рассеяния R_θ от концентрации диблок-сополимера Б-2 в растворе ДМФА в координатах уравнения Дебая–Зимма.

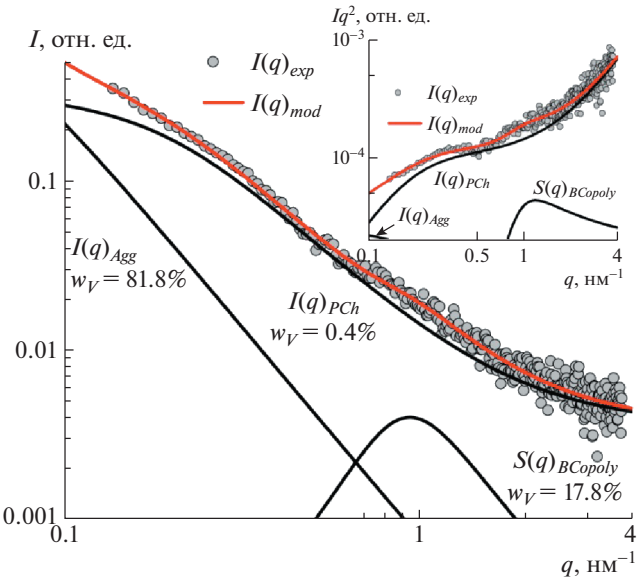


Рис. 3. Зависимость интенсивности I рентгеновского излучения от волнового вектора q рассеяния для раствора ПС–*блок*–П-4-ВП в ДМФА (c = 19.7 г/л). Точки – эксперимент, красная линия – модельный расчет. Расчетные кривые рассеяния на агрегатах (*Agg*) и цепях (*PCh*) с учетом вклада блоков (*BCopoly*) показаны черными кривыми, указаны интегральные вклады w_v агрегатов и цепей в общую интенсивность рассеяния. На вставке построены те же зависимости в координатах Кратки.

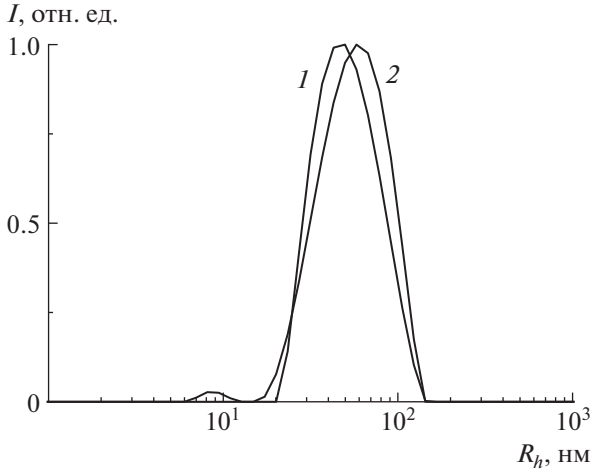


Рис. 4. Кривые распределения интенсивности I светорассеяния по гидродинамическому радиусу R_h для золя наночастиц золота с концентрацией 0.025 (*1*) и 0.0125 (*2*) г/л, стабилизированных ТОАБ, в ДМФА.

никают в результате взаимодействия молекул ТОАБ. Наночастицы золота в них не агрегируют и сохраняют свои индивидуальные особенности, так как положение максимума плазмонного пика в спектре поглощения не изменяется.

Сначала мы исследовали возможность замещения ТОАБ в оболочке наночастиц на макромолекулы ПС–*блок*–П-4-ВП непосредственно в ДМФА. С этой целью 0.333 мл золя наночастиц в ДМФА смешивали с 0.666 мл раствора ТОАБ в ДМФА (20 г/л) и затем с 0.33 мл раствора сополимера Б-2 в ДМФА (66.7 г/л). Полученный композит выдерживали в течение 3 суток в темноте без перемешивания, затем разбавляли раствором ТОАБ в ДМФА (20 г/л) в 2 (образец 1) или 4 (образец 2) раза и фильтровали через тефлоновый фильтр с диаметром пор 200 нм. Характеристики образцов 1 и 2 приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что в присутствии полимера фильтрование не приводит к критическому уменьшению концентрации наночастиц в растворе. Поскольку при этом максимум пика поглощения не смещается, агрегации наночастиц также не происходит. Кривые светорассеяния растворов 1 и 2 после фильтрования показаны на рис. 5. Помимо уже упомянутых флокул, в растворе присутствуют частицы радиусом 3–8 нм, которые соответствуют наночастицам, стабилизированным диблок-сополимером. Для системы, состоящей из частиц двух размеров, можно по кривым светорассеяния определить массовую долю частиц каждого типа [54]. В режиме малых углов $qR_i < 1.78$ ($i = 1, 2$), который имеет место в нашем случае, $w_i = (A_i/R_{hi}^3)/(A_1/R_{hi}^3 + A_2/R_{h2}^3)$, где A_i, R_{hi} – интенсивность и положение пиков. Из данных рис. 5 нетрудно оценить, что массовая доля флокул в наших образцах составляет 0.3%. Хотя такая оценка является достаточно грубой, поскольку не учитывает угловую зависимость интенсивности рассеяния и тем самым занижает вклад больших частиц, можно заключить, что добавление сополимера ПС–*блок*–П-4-ВП разрушает значительную часть флокул. Таким образом, сополимер эффективно препятствует самоорганизации молекул ТОАБ, хотя фильтрование и в этом случае приводит к потере значительной доли (50–75%) наночастиц.

Нанокомпозиты на основе сополимеров ПС–блок–П-4-ВП и наночастиц золота

Используя в качестве растворителя для полимера смесь этанола с ТГФ, а для золя наночастиц – толуол, удается ввести синтезированные диблок-сополимеры в оболочку наночастиц Au с минимальными потерями [15]. Следуя процедуре, описанной в Экспериментальной части, мы получили набор нанокомпозитов (табл. 3), различающихся строением полимерного стабилизатора (ММ, соотношение звеньев стирола и 4-винилпиридина, количество блоков) и содержанием наночастиц, определяемым по спектру поглощения.

Оказалось, что в отличие от низкомолекулярного стабилизатора ТОАБ, не способного предотвратить агрегацию частиц при удалении растворителя, сополимеры ПС–*блок*–П-4-ВП позволяют сохранить оптические свойства наночастиц золота после многократных циклов вакуумной сушки и редиспергирования в любой органической среде, где растворяется ПС. Из табл. 3 следует, что в композите на основе сополимера Б-2

Таблица 2. Характеристики растворов наночастиц, ТОАБ и полимера в ДМФА

Раствор	Расчетная концентрация наночастиц, г/л	Расчетная доля полимера, мас. %	Концентрация наночастиц по поглощению, г/л	
			до фильтрования	после фильтрования
Исходный	0.05	1.7	0.041	0.021
1	0.025	0.85	0.021	0.006
2	0.0125	0.425	0.011	0.003

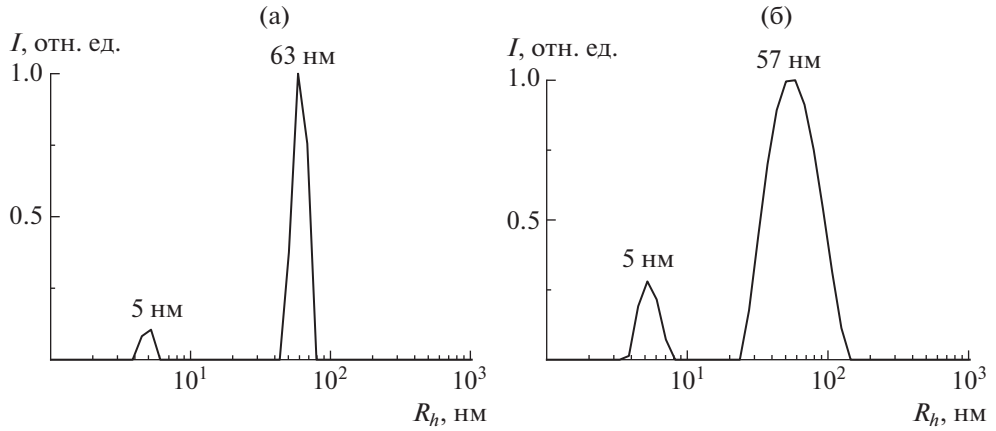


Рис. 5. Кривые распределения интенсивности I светорассеяния по гидродинамическому радиусу R_h для золя наночастиц золота с концентрацией 0.025 (а) и 0.0125 г/л (б), стабилизированных ТОАБ и сополимером ПС–*блок*–П-4-ВП, в ДМФА.

максимум плазмонного пика наблюдается при 530 нм независимо от концентрации наночастиц. При использовании двух других блок-сополимеров Б-3 и Б-4 максимум пика смещается в длинноволновую область спектра на 30 нм, а интенсивность пика растет, что позволяет предполагать увеличение средних размеров частиц за счет образования агрегатов. Эти блок-сополимеры отличаются от Б-1 и Б-2 сравнительно более коротким блоком ПС и длинным блоком П-4-ВП, что, по-видимому, ухудшает их стабилизирующую способность.

Композиты на основе сополимера Б-2 были перенесены из хлороформа в ДМФА по методике, описанной в Экспериментальной части для перевода золя наночастиц из толуола в ДМФА, после чего исследованы методами рассеяния света и малоуглового рентгеновского рассеяния. Как следует из рис. 6а, в растворе присутствуют мицеллы размером порядка 10 нм с небольшой добавкой гораздо более крупных (200 нм) мицелл. Согласно рис. 6б, существенного изменения морфологии системы с повышением концентрации наночастиц не происходит. Вместе с тем происходящие в ней перестройки могут быть достаточно сложными, поскольку мицеллы, содержащие в ядре наночастицы Au с адсорбированным на них блоком П-4-ВП, имеют в качестве короны блоки ПС, а мицеллы из чистого блок-сополимера ПС–П-4-ВП, согласно литературным данным [29], образуют в ДМФА ядро из блоков ПС и корону из блоков П-4-ВП.

Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния, как и в случае чистого сополимера, показывает значительный вклад агрегатов (рис. 7), доминирующий при $q < 1.2$ нм$^{-1}$. Отдельные частицы композита могут быть представлены как в виде системы ядро–оболочка с явно выраженными компонентами (рис. 7), так и в виде сферы с плотностью, плавно уменьшающейся с расстоянием от ее центра (рис. 8). В первом случае ядро моделировали либо твердой сферой с радиусом инерции R_g либо трехосным эллипсоидом с полуосями a, b и c. Подгонка расчетной кривой рассеяния к экспериментальным данным привела к значениям $R_g = 3.4$ нм, $a = 5.6$ нм, $b = 4.5$ нм, $c = 3.0$ нм, характеризующим размер наночастиц золота. Во втором случае было получено, что модельная сферическая частица композита имеет радиус 4 нм, из которых ~2 нм занимает более плотное ядро, что

Таблица 3. Нанокомпозиты на основе блок-сополимеров Б-2–Б-4 и наночастиц Au

Блок-сополимер	Массовая доля наночастиц в исходной смеси, %	Выход, мас. %	Пик поглощения λ_{max}, нм	Содержание наночастиц в композите, мас. %
Б-2	1	17	530	0.8
	5	67	530	7
	10	89	530	11
Б-3	8	94	560	10
Б-4	9	99	560	10

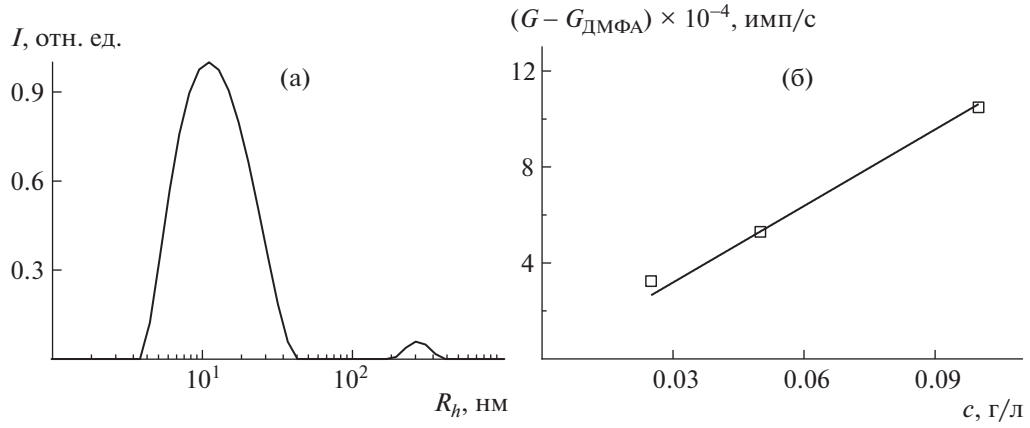


Рис. 6. Распределение интенсивности светорассеяния I по гидродинамическому радиусу R_h при концентрации наночастиц Au в ДМФА $c = 0.05$ г/л (а) и изменение суммарной интенсивности светорассеяния G с концентрацией c (б). Композит содержит сополимер Б-2 и 7 мас. % наночастиц.

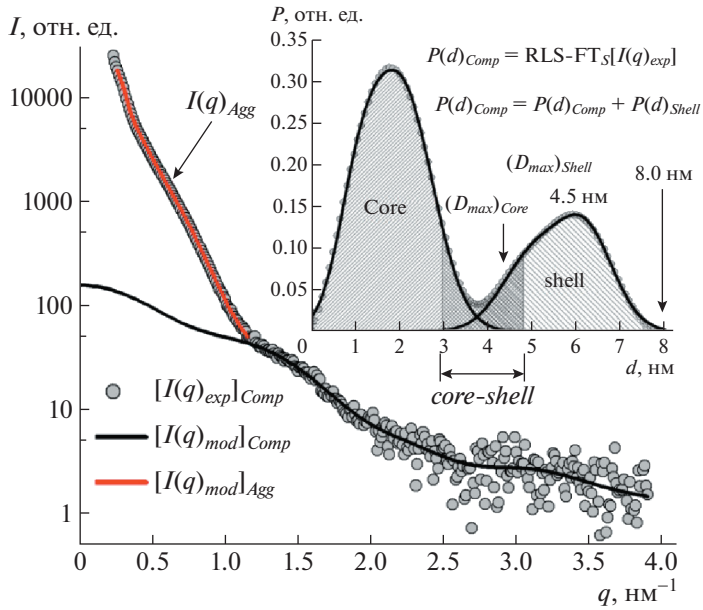


Рис. 7. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от волнового вектора рассеяния для композита на основе сополимера Б-2 ($c = 19.7$ г/л) и 11 мас. % наночастиц Au в ДМФА. Точки – эксперимент, кривые – модельный расчет. Показаны вклады от рассеяния на агрегатах (I_{Agg}) и отдельных частицах (I_{Comp}). На вставке построена функция парных расстояний $P(d)$ для частицы с явно выраженными компонентами ядра и оболочки, вычисленная регуляризованным методом наименьших квадратов (RLS).

ближе к ожидаемому при использованных условиях синтеза радиусу наночастицы Au, равному 4–5 нм. Для функции парных расстояний $P(d)$ (рис. 7, вставка) и радиального распределения плотности $\rho(r)$ (рис. 8) видна переходная область шириной $\Delta R \sim 1$ нм между ядром и оболочкой.

Следует отметить, что получение нанокомпозита с высоким содержанием золота простым смешением золя наночастиц и раствора полимера проблематично, поскольку для протекания реакции обмена низкомолекулярного стабилизатора на полимерный нужен большой избыток полимера. Вместе с тем такие нанокомпозиты представляют большой практический интерес из-за возможности взаимодействия близко расположенных наночастиц. Для решения этой задачи мы разработали специальную методику концентрирования наночастиц золота в нанокомпозите путем отделения несвязанного полимера. Композит, содержащий 7 мас. % наночастиц и диблок-сополимер Б-2 (табл. 3), растворяли в хлороформе, центрифугировали в течение 7–8 ч со скоро-

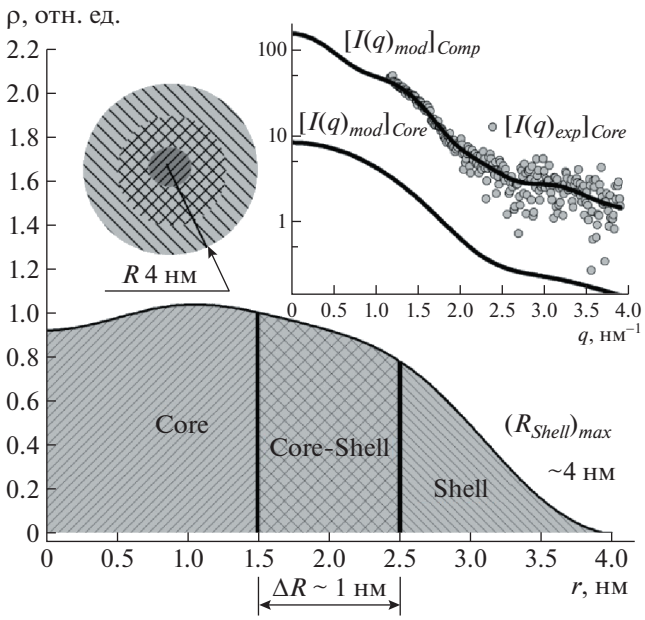


Рис. 8. Радиальное распределение плотности ρ(*r*) для частицы того же композита, что и на рис. 7, моделируемой сферой переменной плотности. На вставке выполнено фитирование экспериментальной кривой (*Comp*) без рассеяния от агрегатов и показана интенсивность рассеяния ядром частицы (*Core*).

стью 15000 об/мин, затем быстро отделяли верхний малоокрашенный слой и повторяли с ним аналогичную процедуру. Затем собирали концентрированные остатки золя, разбавляли растворителем до исходного объема, фильтровали и регистрировали спектр поглощения. В первом цикле содержание наночастиц в композите выросло до 18 мас. %, во втором – до 28 мас. %, а в третьем – до 43 мас. %. Потери массы при концентрировании не превышали 2 мас. % за цикл. На рис. 9 приведены нормированные спектры поглощения исходных наночастиц золота, стабилизированных ТОАБ (кривая *1*), и их композитов с Б-2 до (кривая *2*) и после 1–3 циклов очистки (кривые *3*–*5*) от несвязанного полимера. На спектрах наблюдается незначительный, в пределах 10 нм, сдвиг плазмонного пика в длинноволновую область спектра. Таким образом, концентрирование композитов практически не сопровождается агрегацией наночастиц.

Интересно, что исследованные композиты, несмотря на относительно невысокую молярную массу ОПЦ-блок-сополимеров, обладают хорошей пленкообразующей способностью. Как видно на рис. 10, спин-коатинг композита на основе сополимера Б-2 из раствора в хлороформе, являющегося, как и ДМФА, хорошим растворителем для обоих блоков, приводит к образованию гладкой пленки толщиной порядка 20 нм. Микрофазно-расслоенная структура не успевает сформироваться за короткое время высыхания такой пленки, однако последующая выдержка в насыщенных парах 1,4-диоксана в течение 1 суток приводит к образованию морфологии горизонтальных цилиндров, хорошо различимой на поверхности пленки. Можно предположить, что эти цилиндры представляют собой мицеллы из блоков П-4-ВП, поскольку 1,4-диоксан селективен по отношению к блоку ПС.

Таким образом, нами показано, что блок-сополимеры стирола и винилпиридина способны стабилизировать в мицеллах сферические наночастицы золота в ДМФА – хорошем растворителе

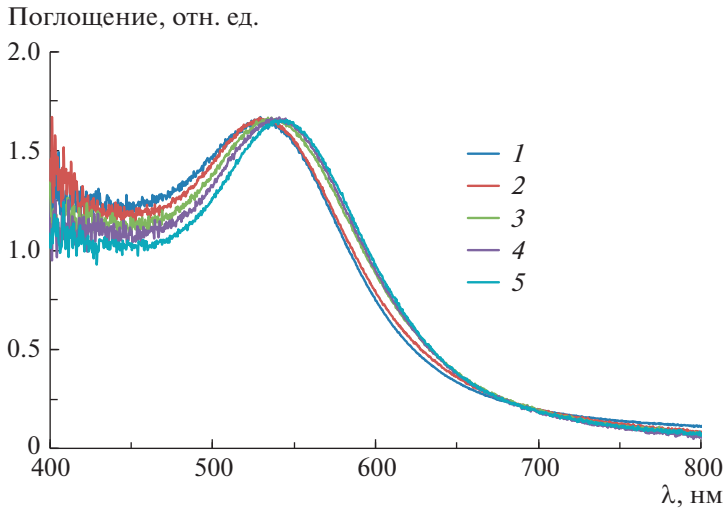


Рис. 9. Спектр поглощения золя наночастиц золота, стабилизированных ТОАБ в толуоле (*1*) и сополимером Б-2 в хлороформе при концентрации наночастиц в композите 6 (*2*), 18 (*3*), 28 (*4*) и 43 мас. % (*5*). Спектры для сополимера сняты при десятикратном разбавлении золя, все кривые нормированы на значение пика при 530 нм.

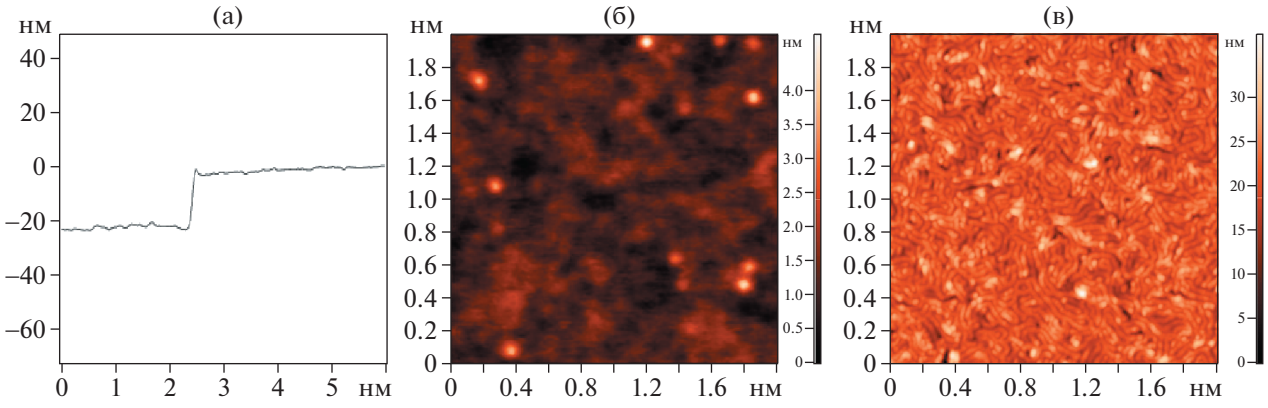


Рис. 10. Пространственный профиль пленки композита на основе сополимера Б-2, содержащего 11 мас. % наночастиц золота, (а) и топографические АСМ-изображения поверхности пленки сразу после ее получения (б) и через 1 сутки выдержки в парах 1,4-диоксана (в).

для обоих блоков со слабой селективностью (по литературным данным) по отношению к П-4-ВП. Соответствующие композиты могут быть получены заменой низкомолекулярного ПАВ на блок-сополимер, которую удобно проводить в смешанном растворителе этанол–ТГФ с последующим переносом в ДМФА. Разработана методика очистки таких композитов от несвязанного полимера с помощью центрифугирования, позволяющая достичь содержания золота в нанокомпозите более 40 мас. %.

Авторы выражают признательность А.А. Ежову (МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНХС РАН) за проведение АСМ-измерений.

Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00900).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L.* // Adv Mater. 2005. V. 17. № 11. P. 1331.
2. *Hoheisel T.N., Hur K., Wiesner U.B.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 40. № 1. P. 3.
3. *Sarkar B., Alexandridis P.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 40. № 1. P. 33.
4. *Boles M.A., Engel M., Talapin D.V.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 18. P. 11220.
5. *Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P.* // Science. 2006. V. 314. № 5802. P. 1107.
6. *Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 303.
7. *Gao B., Rozin M.J., Tao A.R.* // Nanoscale. 2013. V. 5. № 13. P. 5677.
8. *Saldias C., Bonardd S., Quezada C., Radic D., Leiva A.* // J. Nanosci. Nanotech. 2017. V. 17. № 1. P. 87.
9. *Kennemur J.G.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 4. P. 1354.
10. *Roescher A., Möller M.* // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 2. P. 151.
11. *Kim B.J., Bang J., Hawker C., Kramer E.J.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 12. P. 4108.
12. *Fan Z., Köhn Serrano M., Agarwal S., Greiner A.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 26. P. 3888.
13. *Posel Z., Posocco P., Lısal M., Fermeglia M., Pricl S.* // Soft Matter. 2016. V. 12. № 15. P. 3600.
14. *Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 616.
15. *Derikov Y.I., Abetz C., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Ezhov A.A., Abetz V., Kudryavtsev Y.V., Osipov M.A.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 1. P. 78.
16. *Derikov Y.I., Abetz C., Karpov O.N., Shangryuk G.A., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V., Abetz V.* // Polymer Science C 2018. V. 60. Suppl. 1. P. 240.
17. *Moad G.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 1. P. 177.
18. *Blakey I., Schiller T.L., Merican Z., Fredericks P.M.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 2. P. 692.
19. *Slavin S., Soeriyadi A.H., Voorhaar L., Whittaker M.R., Becer C.R., Boyer C., Davis T.P., Haddleton D.M.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 1. P. 118.
20. *Semsarilar M., Abetz V.* // Macromol. Chem. Phys. 2021. V. 222. № 1. Art. 2000311.
21. *Guo J., Tardy B.L., Christofferson A.J., Dai Y., Richardson J.J., Zhu W., Hu M., Ju Y., Cui J., Dagastine R.R., Yarovsky I., Caruso F.* // Nat. Nanotechnol. 2016. V. 11. P. 1105.
22. *Rossner C., Roddatis V., Lopatin S., Vana P.* // Macromol. Rapid Commun. 2016. V. 37. № 21. P. 1742.
23. *Rossner C., Glatter O., Vana P.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 18. P. 7344.

24. *Rossner C., Tang Q., Mueller M., Kothleitner G.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 22. P. 4551.

25. *Hamley I.W.* Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications. West Sussex: Wiley, 2005.

26. *Calderara F., Riess G.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 7. P. 2115.

27. *Vishnevetski D.V., Lysenko E.A., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 1.

28. *Du B., Zhao B., Tao P., Yin K., Lei P., Wang Q.* // Colloid. Surf. A. 2008. V. 317. № 1–3. P. 194.

29. *Ye X., Niroomand H., Hu S., Khomami B.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 2799.

30. *Nunes S.P., Behzad A.R., Peinemann K.V.* // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 19. P. 2661.

31. *Rangou S., Buhr K., Filiz V., Clodt J.I., Lademann B., Hahn J., Jung A., Abetz V.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 451. P. 266.

32. *Jung A., Rangou S., Abetz C., Filiz V., Abetz V.* // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. № 8. P. 790.

33. *Peinemann K.-V., Abetz V., Simon P.F.W.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 12. P. 992.

34. *Chen S.-C., Kuo S.-W., Chang F.-C.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 16. P. 10197.

35. *Madhavan P., Peinemann K.-V., Nunes S.P.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2013. № 6. V. 5. P. 7152.

36. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.

37. *Saunders A.E., Sigman Jr. M.B., Korgel B.A.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 1. P. 193.

38. *Dou X., Wang X., Qian S., Liu N., Yuan X.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 38. P. 19855.

39. *Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Kosov V.I., Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 5. P. 1237.

40. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.

41. *Glatter O., Kratky O.* Small Angle X-ray Scattering. London: Acad. Press, 1982.

42. *Huang T.C., Toraya H., Blanton T.N., Wu Y.* // J. Appl. Cryst. 1993. V. 26. № 2. P. 180.

43. *Sorensen C.M., Wang G.M.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 6. P. 7143.

44. *Sharp P., Bloomfield V.A.* // Biopolymers. 1968. V. 6. № 8. P. 1201.

45. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.

46. *Gill F.E., Murray W., Wright M.H.* Practical Optimization. London: Acad. Press, 1981.

47. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E.* // ACM Trans. Math. Softw. 1981. V. 7. № 3. P. 348.

48. *Svergun D.I.* // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. № 4. P. 495.

49. *Zhang L., Wang Q., Lei P., Wang X., Wang C., Cai L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 13. P. 2617.

50. *Zamfir M., Patrikios C.S., Montagne F., Abetz C., Abetz V., Oss-Ronen L., Talmon Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 8. P. 16.

51. *Nieswandt K., Georgopanos P., Abetz V.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 15. P. 2210.

52. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.

53. *Ree B.J., Lee L., Satoh Y., Kwon K., Isono T., Satoh T., Ree M.* // Polymers. 2018. V. 10. № 12. P. 1347.

54. *Shibayama M., Karino T., Okabe S.* // Polymer. 2006. V. 47. № 18. P. 6446.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 509–520

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАНИОННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА–МИКРОБАРИТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Е. А. Литманович[a],*, В. В. Ефремов[a], А. А. Ефимова[a], С. Б. Зезин[a]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119899 Москва, Ленинские горы, Россия*

**e-mail: elitmanovich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.
После доработки 12.08.2021 г.
Принята к публикации 26.08.2021 г.

Методами вискозиметрии, ротационной реометрии, динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза исследованы водные дисперсии смесей низковязкой полианионной целлюлозы с микробаритом. Вследствие взаимодействия полимера с частицами микробарита происходит увеличение гидродинамического размера частиц и их электрофоретической подвижности, что свидетельствует об образовании полимер-коллоидных комплексов. В режиме полуразбавленных растворов полимера введение добавок микробарита сопровождается существенным ростом вязкости, при этом полученные композиции седиментационно устойчивы в течение двух суток. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь показывают, что комплексообразование приводит к сильному структурированию системы.

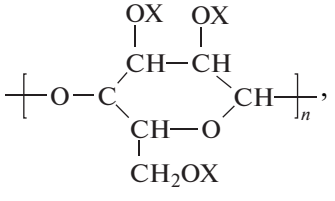
DOI: 10.31857/S2308113921060164

ВВЕДЕНИЕ

Полимер-коллоидные композитные материалы широко используют в лакокрасочной, фармацевтической и медицинской промышленности, а также для создания высокомодульных пластиков. В среде растворителя взаимодействие макромолекул с коллоидными частицами приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов (**ПКК**). В водных и водно-солевых средах для формирования ПКК применяют водорастворимые неионогенные полимеры и полиэлектролиты, коллоидными компонентами служат золи металлов, углеродные нанотрубки, золи поликремниевой кислоты, мицеллы ПАВ, липосомы и другие [1–5].

В процессе образования ПКК полимерные цепи адсорбируются на поверхности частиц, при этом участки цепей, не связанные с поверхностью, стабилизируют частицы ПКК, повышая их агрегативную устойчивость. Вместе с тем, полимеры с достаточно большой длиной цепи могут служить очень действенными флокулянтами дисперсных частиц (это свойство широко применяется для очистки сточных вод и в процессах сгущения суспензий на горно-обогатительных предприятиях). Наиболее эффективными реагентами считаются полиэлектролиты, поскольку заряженные полимерные цепи способны связываться с поверхностью частиц не только за счет адсорбции, но и посредством электростатических взаимодействий. Строение и свойства ПКК во многом определяются концентрационным режимом раствора полимера [6]. Если в разбавленных растворах комплекс представляет собой индивидуальные частицы характерного состава, то в полуразбавленном режиме частицы встраиваются в сетку зацеплений полимерных цепей, что приводит к резкому возрастанию вязкости системы. Реологические свойства композиций полимер–частица в полуразбавленном режиме можно легко и обратимо регулировать, изменяя концентрацию полимера и соотношение компонентов. Эта особенность обусловливает крупнотоннажное применение таких композиций для производства буровых растворов [7].

В частности, одним из полимерных компонентов буровых растворов является полианионная целлюлоза (**ПАЦ**) – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения:



где X = H или $-CH_2COO^-Na^+$.

В промышленности используют ПАЦ двух марок: низковязкую ПАЦ – для понижения показателя фильтрации (уменьшения поступления воды в скважину из водоносных пластов) и высоковязкую ПАЦ – для регулирования вязкости. Коллоидные дисперсии, входящие в состав буровых растворов, подразделяют на структурообразователи и утяжелители. К структурообразователям относятся глины, например бентонит. В качестве утяжелителя обычно выступают мел или микробарит (**МБ**), роль которых заключается в увеличении удельной массы композиции, что способствует поступлению бурового раствора на глубину скважины при вскрытии продуктивных пластов.

В современное время рецептуры буровых растворов подбирают эмпирически, исходя из условий, характерных для различных месторождений. Поэтому разработка системного подхода к созданию композиций с требуемым комплексом свойств является актуальной и практически значимой задачей. Поскольку буровые растворы – это сложные многокомпонентные системы, то целесообразно решать проблему поэтапно, начиная с изучения взаимодействий между отдельными компонентами. Такие исследования весьма немногочисленны и проведены, в частности, для систем карбоксиметилцеллюлоза–бентонит [7–10], карбопол 680–бентонит [11] и ксантан–бентонит–додецилсульфат натрия [12]. Взаимодействия же водорастворимых полимеров с МБ остаются неизученными, поскольку принято считать, что барит инертен по отношению к остальным компонентам [13, 14]. Однако, если учесть, что ПАЦ является полианионом, а коллоидные частицы в водной среде могут приобретать поверхностный заряд, можно предположить, что ПАЦ способна образовывать полимер-коллоидные комплексы с частицами МБ.

Цель настоящей работы – исследование возможности взаимодействия ПАЦ с водной дисперсией микробарита, а также влияния его добавок на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низковязкую полианионную целлюлозу марки “Mech-PAC LV” со средневесовой молекулярной массой $M = 76$ производства “Sinotex Worldwide Ltd” и баритовый концентрат марки “УБК-3” производства Общества с ограниченной ответственностью “Богорадский ГОК” использовали без дополнительной очистки. Децимольные HCl и NaOH получали из фиксаналов “Testal” (Германия).

Исходные водные растворы ПАЦ готовили растворением полимера в бидистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. Для производства композиций смешивали навески ПАЦ и микробарита, добавляли рассчитанное количество воды и оставляли на сутки при интенсивном перемешивании. Состав композиций характеризовали соотношением массы МБ : ПАЦ.

Методы исследования

Термогравиметрический нализ выполняли на дериватографе марки “Q-1500D” фирмы “MOM” (Венгрия). Нагревание навески массой 200 мг в интервале температуры 25–1000°C осуществляли со скоростью 5 град/мин.

Для **потенциометрического титрования** использовали pH-метр “pH 211” производства “Hanna Instruments” (Германия) с комбинированным стеклянным электродом и термокомпенсацией. Прибор калибровали по стандартным буферным растворам с pH 7.01 и 4.01, погрешность измерения pH составляла ±0.02 ед. Постоянное значение pH устанавливали обычно в течение 1–2 мин.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра “URD-6” (Германия) с применением монохроматического излучения CuK_α, $\lambda = 1.54$ Å. Межплоскостные расстояния рассчитывали по уравнению Брэгга–Вульфа:

$$D = \lambda/2\sin\theta$$

Средний размер областей когерентного рассеяния определяли по формуле Шерера:

$$d = K\lambda/\beta\cos\theta$$

Здесь θ – угол рассеяния, K – постоянная Шерера, β – ширина рефлекса на полувысоте.

Динамическое светорассеяние. Средний гидродинамический диаметр (размер) рассеивающих частиц определяли методом динамического рассеяния света на приборе “Brookhaven 90 Plus” (“Brookhaven Instruments Company”, США) при фиксированном угле 90° в терморегулируемой ячейке. Величины гидродинамических радиусов рассчитывали по уравнению Стокса в приближении сферических частиц.

Лазерный микроэлектрофорез. Электрофоретическую подвижность и ζ-потенциал частиц в суспензиях определяли с помощью анализатора “Brookhaven Zeta Plus” (“Brookhaven Instruments Company”, США) в термостатируемой ячейке по стандартной методике, предложенной производителем.

Капиллярная вискозиметрия. Измерения относительной вязкости растворов $\eta_{отн}$ осуществляли в капиллярных вискозиметрах Уббелоде с подвешенным мениском (время истечения растворителя 18.9 с и 74.5 с при 25°C). Для исследования полуразбавленных растворов использовали вискозиметр с меньшим временем истечения, для разбавленных – с бóльшим. Переходную область

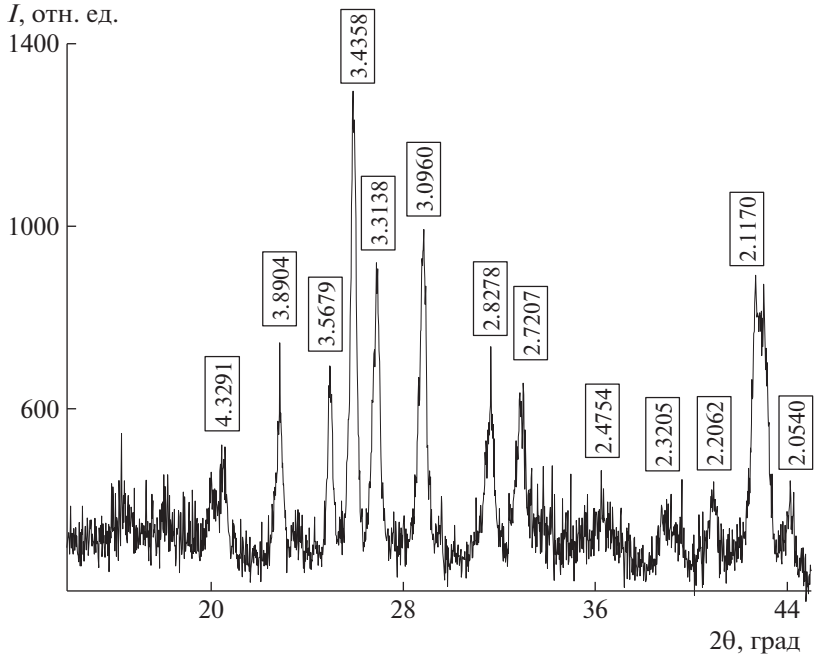


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца МБ.

концентрации измеряли в обоих вискозиметрах для проверки сходимости результатов. Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью ±0.2°C. Приведенную вязкость $\eta_{пр}$ рассчитывали по формуле

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{отн} - 1}{C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Ротационная вискозиметрия. Измерения динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре "Rheotest 2.1" (Германия) с рабочим узлом типа "цилиндр–цилиндр" в режиме постоянных значений скорости сдвига. Перед измерением все образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в термостатирующей ячейке поддерживали с точностью ±0.2°C.

Ротационная реометрия. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь измеряли с использованием ротационного реометра "RheoStress 600" в ячейке плоскость–плоскость с диаметром плоскостей 35 мм и зазором 0.1 мм при 25°C. Измерение напряжения сдвига проводили в частотном диапазоне 0.01–100 Гц при постоянной амплитуде деформации 0.002 мм. Расчет модулей выполняли в программе "Rheo Win Data Manager".

Характеристика исходных веществ

Образец микробарита характеризовали методом РСА (рис. 1). Обработка результатов показала, что образец состоит из сульфата бария со средним размером кристаллитов 48 ± 7 нм.

Для определения содержания воды образец ПАЦ исследовали методом ТГА (рис. 2). Содержание сорбированной воды, рассчитанное по потере массы в интервале температуры 100–150°C, составило 14 ± 1%.

Одной из важнейших характеристик карбоксиметилцеллюлозы является степень замещения: отношение числа карбоксиметильных групп к числу мономерных звеньев. Теоретически степень замещения может изменяться от 0 до 3. Степень замещения ПАЦ устанавливали методом потенциометрического титрования. Предварительно к раствору ПАЦ добавляли избыток соляной кислоты для перевода натриевой соли в кислую форму. Эксперимент проводили в смеси вода : ацетон = 1 : 1 (по объему) для наилучшего разделения скачков титрования (рис. 3). На кривой титрования рис. 3 видно, что первый скачок отвечает нейтрализации избыточной HCl, второй – нейтрализации карбоксильных групп ПАЦ. Степень замещения (СЗ) рассчитывали по формуле

$$СЗ = \frac{0.062\ V_{NaOH}}{m\text{-}0.008\ V_{NaOH}}$$

Здесь V_{NaOH} – объем щелочи, соответствующий разности между скачками (ΔV); m – масса навески ПАЦ за вычетом связанной воды.

Рассчитанная степень замещения оказалась равной 1.09 ± 0.04. Известно, что водорастворимые производные целлюлозы образуют молеку-

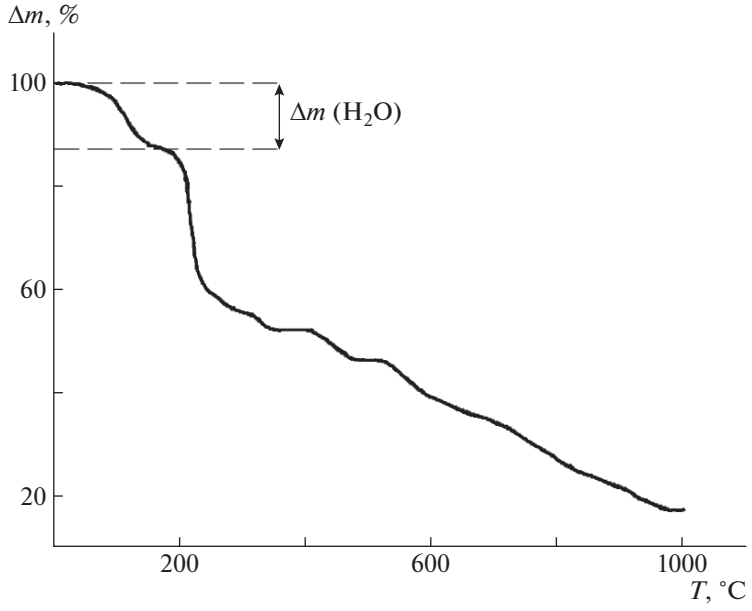


Рис. 2. Результаты ТГА для ПАЦ.

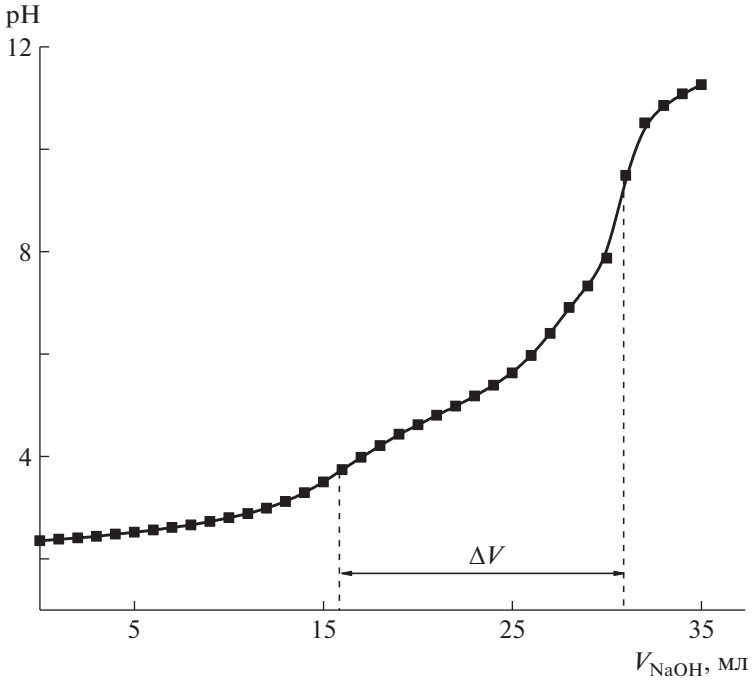


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования ПАЦ в смеси ацетон–вода. Навеска ПАЦ 0.4 г; [NaOH] = 1 моль/л. Здесь и на рис. 4–11 при $T = 25$°C.

лярно-дисперсные растворы только при степени замещения ≥1. Кроме того, при таких ее высоких значениях модифицированные звенья равномерно распределены по цепи, и растворы не проявляют тиксотропии свойств [15–17]. Таким образом, использованный в работе образец ПАЦ способен образовывать истинные водные растворы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные режимы растворов ПАЦ

Поскольку строение и свойства ПЭК определяются концентрационным режимом раствора полимера [6, 18], необходимо было определить границы концентрационных режимов для вод-

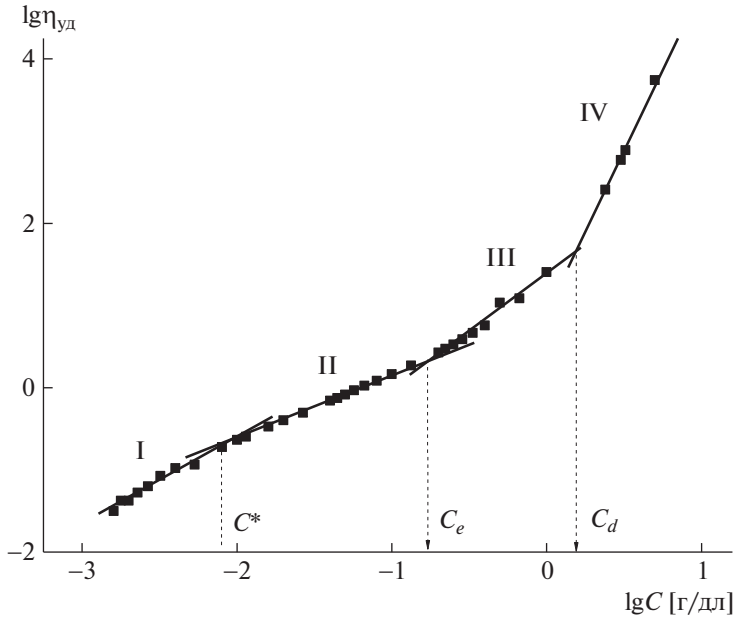


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ. Пояснения в тексте.

ных растворов ПАЦ. Одним из наиболее распространенных методов, позволяющих сделать это экспериментально, является метод капиллярной вискозиметрии. Скейлинговые соотношения, описывающие зависимость вязкости от концентрации для бессолевых водных растворов полиэлектролитов в различных концентрационных режимах, хорошо обоснованы теоретически [19–21] и проверены экспериментально для широкого круга полиэлектролитов, в частности для водорастворимых производных целлюлозы [22–25].

На рис. 4 представлена зависимость удельной вязкости от концентрации ПАЦ в логарифмических координатах. Эта зависимость аппроксимируется четырьмя линейными участками, соответствующими различным концентрационным режимам раствора. Участок I с наклоном 1.0 характерен для разбавленных бессолевых растворов полиэлектролита ($C < C^*$; теоретическое скейлинговое соотношение $\eta \propto C^1$). Участок II с наклоном 0.8 отвечает режиму полуразбавленных растворов без зацеплений ($C^* < C < C_e$). Теоретическая зависимость вязкости от концентрации для данного режима $\eta \propto C^{0.5}$, экспериментально определенные показатели степени по литературным данным лежат в интервале 0.5–0.9 [22, 23, 25]. Участок III с наклоном 1.5 соответствует полуразбавленному зацепленному режиму ($C_e < C < C_d$; теоретические зависимости $\eta \propto C^{1.5}$ [20, 21] или $\eta \propto C^{1.7}$ [19]). Наконец, участок IV с наклоном 3.75 можно сопоставить области концентрации, в которой электростатические взаимодействия полностью экранированы ($C > C_d$; теоретическое скейлинговое соотношение, как и для неионогенных полимеров, $\eta \propto C^{15/4}$ [20, 21]).

Концентрационная зависимость приведенной вязкости (рис. 5) позволяет более наглядно определить значения концентрации переходов между разбавленным и полуразбавленным режимами. Максимум этой зависимости соответствует концентрации кроссовера C^*, минимум – концентрации образования зацеплений C_e [19].

Значения концентрации переходов определены методом вискозиметрии. Границы концентрационных режимов для водных бессолевых растворов ПАЦ составили для $C^* = 0.006 \pm 0.002$, для $C_e = 0.2 \pm 0.1$, $C_d = 1.7 \pm 0.7$ (г/дл).

Согласно литературным данным [26, 27], структурирование композиций на основе полиэлектролитных комплексов происходит в полуразбавленном зацепленном режиме ($C > C_e$), в то время как при $C < C_e$ образующиеся комплексы представляют собой изолированные частицы. Поэтому для исследования взаимодействия ПАЦ с МБ была выбрана концентрация ПАЦ 0.1 мас. %, а реологические и вязкоупругие свойства композиций были изучены при концентрации полимера 5 мас. %.

Динамическое светорассеяние и лазерный микроэлектрофорез

На рис. 6 представлены результаты динамического светорассеяния для раствора ПАЦ концен-

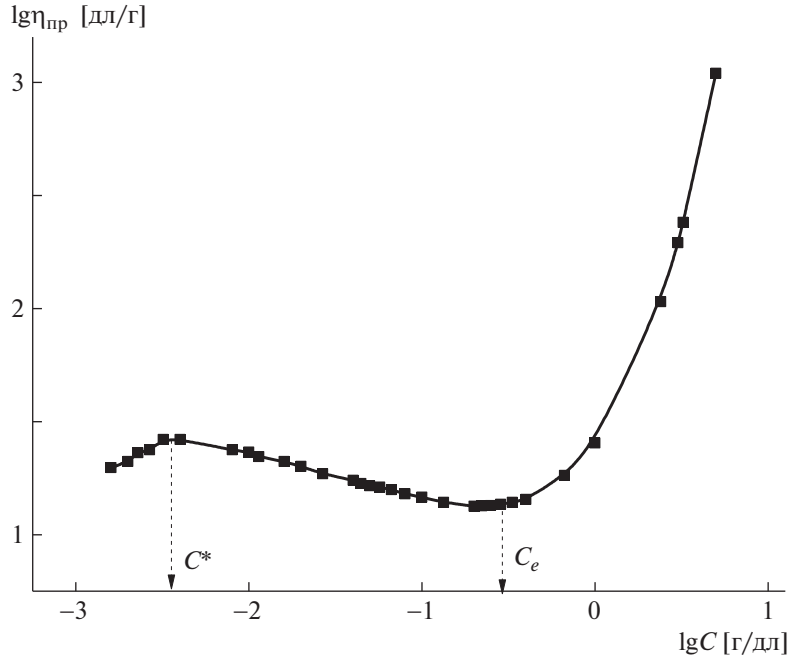


Рис. 5. Зависимость логарифма приведенной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ.

трации 0.1% (а), дисперсии МБ концентрации 0.1% (б) и композиции ПАЦ–МБ, содержащей 0.1 мас. % МБ (в).

Средний гидродинамический диаметр клубков ПАЦ составляет 195 нм. Размер частиц МБ в водной дисперсии (111 нм) оказался вдвое больше размера кристаллитов, определенного методом РСА. Вероятно, это объясняется сольватацией частиц. Возможно также, что коллоидные частицы МБ представляют собой поликристаллические образования. В композиции ПАЦ–МБ исходных частиц не наблюдается, средний гидродинамический диаметр (236 нм) существенно превышает размеры отдельных компонентов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в водной среде происходит взаимодействие между цепями полимера и коллоидными частицами с образованием полимер-коллоидных комплексов ПАЦ–МБ. Интенсивность рассеяния раствора ПАЦ (2.2×10^4 фотоотсчета в секунду) на порядок ниже интенсивности рассеяния дисперсии МБ (2.99×10^5). Средняя интенсивность рассеяния композиции (3.39×10^5) незначительно превышает интенсивность рассеяния дисперсии МБ с той же концентрацией коллоидных частиц. Это означает, что в присутствии полимера агрегации МБ не происходит, и ПКК представляет собой частицу МБ, связанную с одной или несколькими цепями ПАЦ.

Таблица 1. Результаты лазерного микроэлектрофореза

Образец	ЭФП, (мкм/с)/(В/см)	ζ, мВ
ПАЦ	−2.98 ± 0.23	–
МБ	−1.39 ± 0.05	−17.78 ± 0.64
ПАЦ–МБ	−3.82 ± 0.25	−42.30 ± 3.17

Поскольку связывание полиэлектролитов с частицами может происходить как за счет адсорбции полимера на поверхности частиц, так и за счет электростатических взаимодействий, композиция ПАЦ–МБ и ее компоненты были исследованы методом лазерного микроэлектрофореза (табл. 1).

Отрицательное значение ζ-потенциала МБ означает, что в водной среде частицы приобретают небольшой отрицательный заряд. Поскольку в качестве растворителя была использована бидистиллированная вода, логично предположить, что возникновение заряда обусловлено преимущественной адсорбцией гидроксил-ионов на поверхности частицы МБ. Значение pH водной дисперсии МБ – 6.3 не противоречит такому предположению. ПАЦ является полианионом, степень связывания противоионов натрия составляет ~40% [28], поэтому очевидно, что полимерные цепи также заряжены отрицательно. Важно отметить, что для композиции ПАЦ–МБ значения как электрофоретической подвижности (ЭФП), так и ζ-потенциала оказались по модулю выше, чем аналогичные параметры для исходных компонентов. Такой же эффект наблюдали авторы работы [24] для системы карбоксиметилцеллюло-

за–золь $AgI^{(-)}$, также содержащей одноименно заряженные макромолекулы и коллоидные частицы. Одноименные заряды ПАЦ и МБ исключают возможность электростатического притяжения между полимерной цепью и частицей. Однако, если учесть, что полиэлектролиты за счет цепного строения эффективно конкурируют с низкомолекулярными ионами [1], то можно предположить, что карбоксилатные группы ПАЦ вытесняют адсорбированные гидроксил-ионы и занимают их место на поверхности частицы, связываясь с ионами Ba^{2+}, входящими в кристаллическую решетку МБ. При этом несвязанные с поверхностью участки цепи стабилизируют образующуюся частицу ПКК, придавая ей дополнительный отрицательный заряд. Стабилизирующее действие полимерных цепей было обнаружено ранее, в частности, для композитов на основе комплекса карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами оксида железа [29]. О стабилизации частиц МБ в присутствии ПАЦ свидетельствует тот факт, что композиции ПАЦ–МБ в разбавленном режиме седиментационно устойчивы в течение как минимум нескольких часов, несмотря на высокую (4.2 г/см^3) плотность МБ.

Ротационная вискозиметрия

Обнаруженное взаимодействие между ПАЦ и МБ позволило предположить, что введение добавок МБ в полуразбавленные растворы ПАЦ при $C > C_e$ должно повлиять на реологические свойства композиций. Результаты ротационной вискозиметрии для раствора ПАЦ концентрации 5 мас. % и композиций ПАЦ–МБ различного состава показаны на рис. 7 в координатах логарифм вязкости–логарифм напряжения сдвига. Все кривые течения имеют вид, характерный для аномальновязких жидкостей: малым значениям напряжения сдвига соответствует область наибольшей ньютоновской вязкости, при более высоких значениях напряжения сдвига наблюдается структурная ветвь. Полученные данные показывают, что при концентрации полимера 5 мас. % как раствор ПАЦ, так и композиции ПАЦ–МБ являются структурированными системами, что вполне закономерно для полуразбавленного зацепленного режима.

Введение добавок МБ в раствор ПАЦ приводит к значительному возрастанию наибольшей ньютоновской вязкости (рис. 8). Это означает, что прочность сетки, образующейся в полуразбавленных растворах композиций, превышает прочность сетки зацеплений ПАЦ. Аналогичные результаты получены для комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными цепями [6, 27, 30], мицеллами ПАВ [18] и коллоидными частицами [24]. Структурирующий эффект

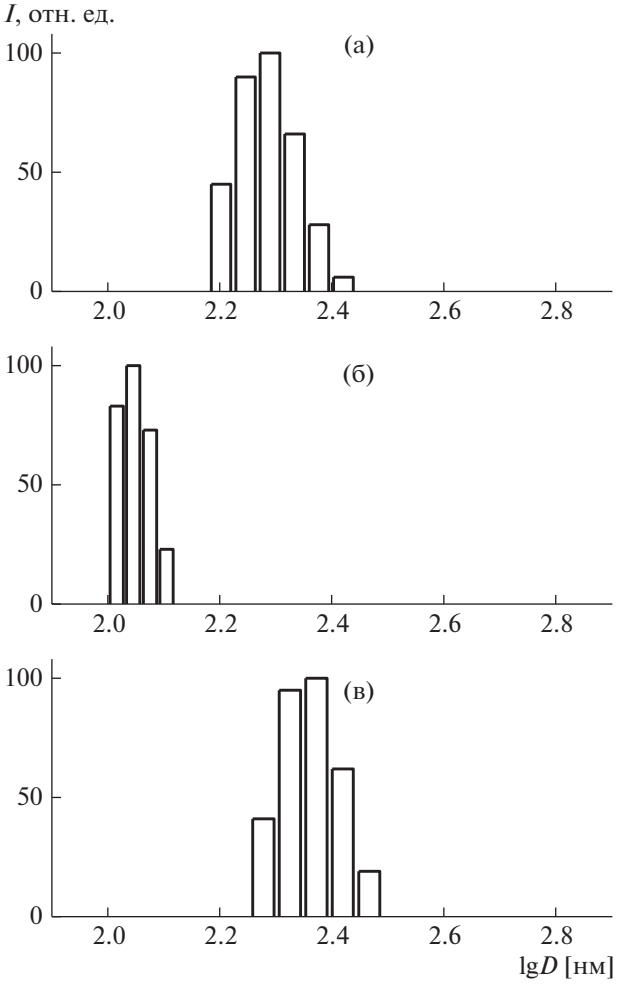


Рис. 6. Распределения по гидродинамическому диаметру для раствора ПАЦ (а), дисперсии МБ (б) и композиции ПАЦ–МБ (в). Угол рассеяния 90°.

объясняется формированием двойной сетки, узлами которой служат не только топологические зацепления полимерных цепей, но и частицы, связанные с различными макромолекулами.

Наблюдение за композициями ПАЦ–МБ в полуразбавленном режиме в течение длительного времени показало, что системы седиментационно устойчивы и визуально однородны в течение двух–трех суток, затем начинается медленное осаждение концентрированной фазы. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от времени для композиций различного состава (в системах с фазовым разделением измерялась вязкость супернатанта) приведена на рис. 9. Вязкость, а следовательно, и структура сетки, остаются постоянными в течение двух суток, затем вязкость композиций экспоненциально уменьшается.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в композициях ПАЦ–МБ с течением

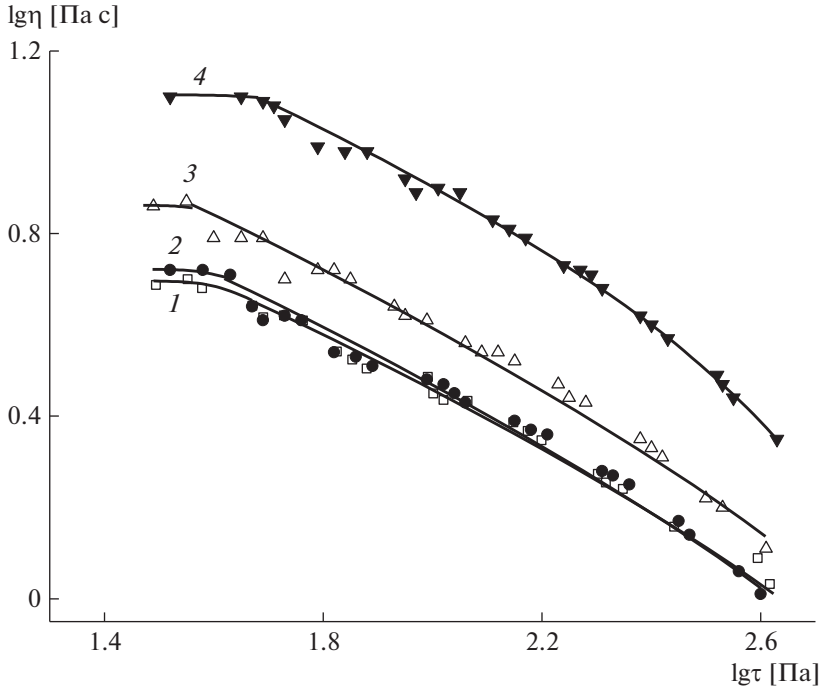


Рис. 7. Кривые течения раствора ПАЦ (*1*) и композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (*2*), 1.0 (*3*) и 5.0 мас. % (*4*) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

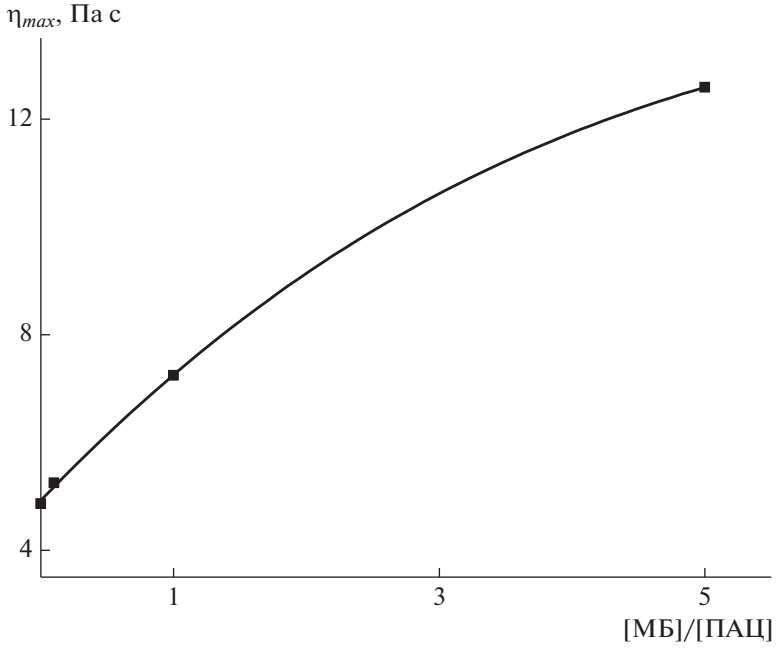


Рис. 8. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от состава композиций ПАЦ–МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

времени происходит структурная перестройка, в процессе которой образуются седиментационно неустойчивые ПКК, выделяющиеся в концентрированную фазу. Об осаждении именно ПКК, а не несвязанного с полимером МБ, свидетельствует тот факт, что в процессе фазового разделения вязкость супернатанта становится существенно меньше вязкости исходного раствора ПАЦ концентрации 5% (горизонтальная пунктирная линия на рис. 9). Так, например, на десятые сутки

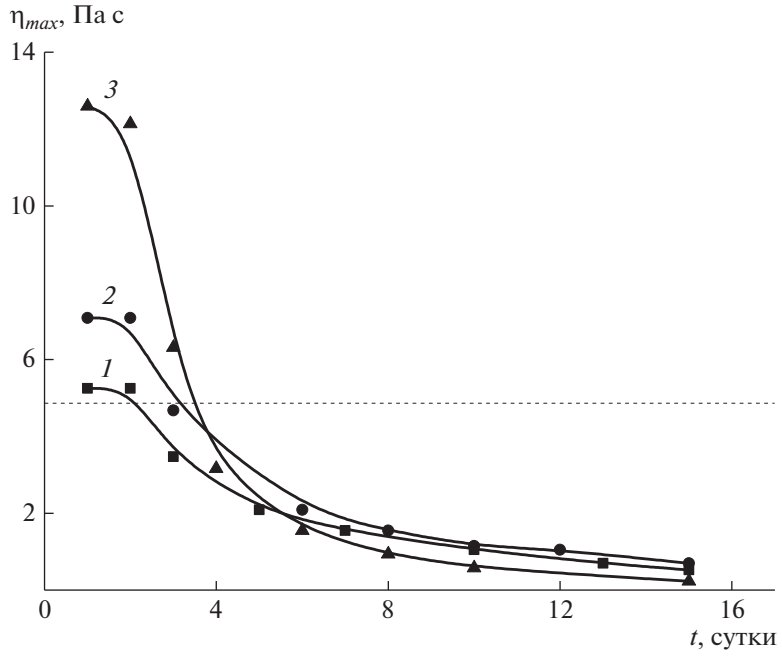


Рис. 9. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от времени для композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (*1*), 1.0 (*2*) и 5.0 мас. % (*3*) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

вязкость супернатанта соответствует вязкости 3.0–3.5% раствора ПАЦ. Подобные перестройки хорошо известны для интерполимерных комплексов и комплексов полиэлектролит–ПАВ, в которых неоднократно прослеживалось диспропорционирование: неравномерное распределение комплексообразователя по полимерным цепям, как правило, сопровождающееся выделением осадка нерастворимого продукта [4, 31]. В полуразбавленном растворе механизм диффузии полимерных цепей рептационный, и для "распутывания" сетки с высвобождением нерастворимого ПКК требуется достаточно длительное время.

Вязкоупругие свойства

Учитывая тот факт, что фазовое состояние и реологические характеристики композиций ПАК–МБ остаются стабильными в течение двух суток, изучение вязкоупругих свойств композиций было проведено спустя 24 ч после приготовления. Результаты для композиций, а также для раствора ПАЦ концентрации 5%, приведены на рис. 10.

Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' раствора ПАЦ (рис. 10а) характерны для вязкоупругой жидкости: $G'' > G'$ почти во всем диапазоне исследованных частот, при высоких частотах G' выходит на плато, а G'' проходит через максимум. В области линейности логарифмических зависимостей $G' \propto \omega^{0.9}$, $G'' \propto \omega^{0.66}$. Показатели степени частотных зависимостей существенно ниже, чем для гибкоцепных полимеров в полуразбавленном зацепленном режиме (2 и 1 для G' и G'' соответственно), что связано с жесткостью цепей ПАЦ и, как следствие, с повышенной прочностью сетки зацеплений. Аналогичное изменение частотных зависимостей модулей при $C \gg C_e$ было обнаружено в работе [24] для карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.9.

Введение добавок МБ концентрации 0.1 и 1.0% (рис. 10б, 10в) приводит к значительному изменению модуля упругости: частотная зависимость еще больше ослабевает ($G' \propto \omega^{0.7}$), а в области низких частот появляется второе плато. Такие низкочастотные плато наблюдали ранее для полимерных систем с межцепными водородными связями [32] и для ПЭК [29, 33, 34]. Авторы связывают полученные результаты с образованием прочной структуры и появлением предела текучести. Для исследуемой в настоящей работе системы ПАЦ–МБ упрочнение структуры происходит вследствие встраивания частиц МБ в сетку зацеплений ПАЦ, при этом формируются дополнительные узлы сетки, стабилизированные взаимодействиями полимерных цепей с поверхностью частиц. Предположение о существовании предела текучести в композициях подтверждается очень узким диапазоном напряжения, в котором вязкость постоянна (см. рис. 7).

Поскольку было установлено, что при длительном выдерживании композиций происходит перестройка структуры композиции, сопровож-

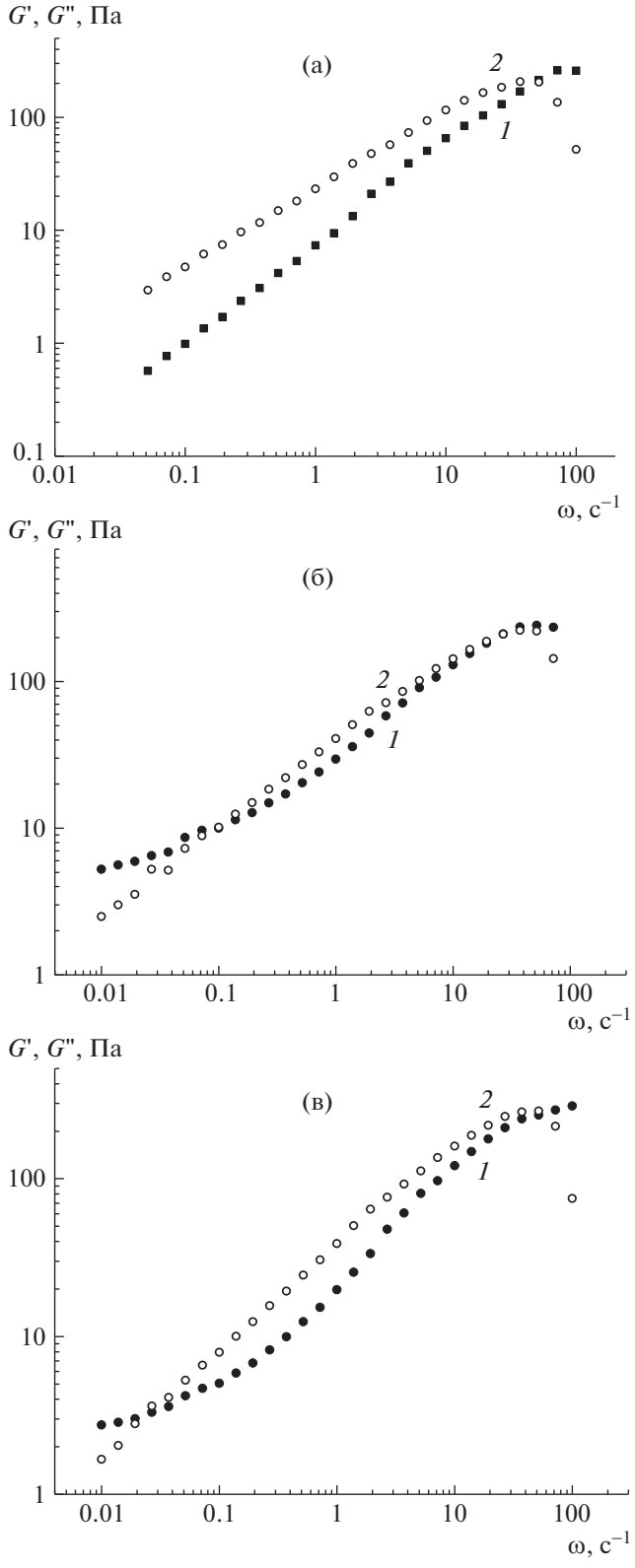


Рис. 10. Частотные зависимости модуля упругости (*1*) и модуля потерь (*2*) для раствора ПАЦ (а) и композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (б) и 1.0 мас. % (в) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

дающаяся выделением ПКК в концентрированную фазу, важно было выяснить, как изменяется структура супернатанта в процессе фазового разделения. После трех суток выдержки вязкость композиции, содержащей 5 мас. % МБ, уменьшается вдвое по сравнению с вязкостью исходной композиции, а к десятым суткам уменьшается более чем в 20 раз и становится в 8 раз меньше вязкости 5% раствора ПАЦ (см. рис. 9). Такое падение вязкости связано с выделением части ПАЦ в концентрированную фазу и, соответственно, уменьшением концентрации полимера в супернатанте.

Исследование вязкоупругих свойств супернатанта на третьи и десятые сутки после приготовления показало (рис. 11), что частотная зависимость модуля потерь не претерпевает заметных изменений (кривые *2* и *4*). В то же время, низкочастотное плато модуля упругости расширяется и сдвигается в область больших частот (кривые *1* и *3*). Это означает, что супернатант содержит оба компонента, и со временем трехмерная структура композиции заметно упрочняется. Можно сделать вывод, что структурная перестройка приводит к максимально эффективному связыванию макромолекул ПАЦ с частицами МБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при смешении низковязкой ПАЦ с МБ в водной среде имеет место взаимодействие между макромолекулами и коллоидными частицами с образованием полимер-коллоидных комплексов ПАЦ–МБ. В разбавленных растворах ПКК представляют собой изолированные объекты, состоящие из частицы МБ и адсорбированных на ее поверхности макромолекул ПАЦ. Участки заряженных цепей полиэлектролита, несвязанные с поверхностью МБ, придают частицам ПКК агрегативную и седиментационную устойчивость. В полуразбавленных растворах композиции ПАЦ–МБ – это высоковязкие, сильно структурированные системы. Структурирование происходит за счет формирования двойной сетки, узлами которой служат как топологические зацепления макромолекул ПАЦ, так и коллоидные частицы МБ, связывающие между собой различные цепи полимера. Полученные композиции седиментационно устойчивы и сохраняют свои реологические характеристики в течение двух суток, затем начинается структурная перестройка ПКК, сопровождающаяся выделением концентрированной фазы. Процесс фазового разделения занимает более двух недель, при этом не только концентрированная, но и разбавленная фаза содержат оба компонента смеси, а следовательно, представляют собой полимер-коллоидные комплексы ПАЦ–МБ. Результатом структурной перестройки является

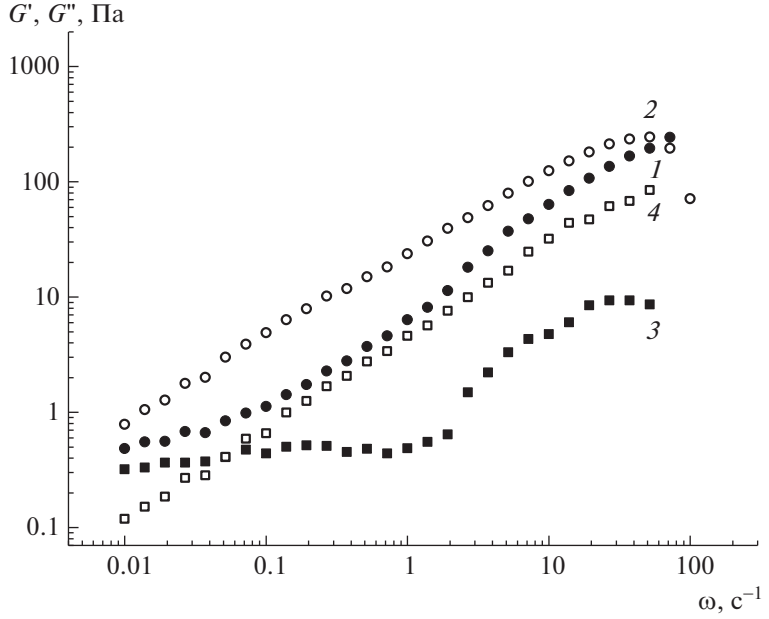


Рис. 11. Частотная зависимость модуля упругости (*1*, *3*) и модуля потерь (*2*, *4*) для композиции ПАЦ–МБ на третьи (*1*, *2*) и десятые сутки (*3*, *4*) после приготовления. [ПАЦ] и [МБ] = 5 мас. %.

наиболее эффективное связывание цепей ПАЦ с частицами МБ.

Обнаруженные эффекты позволяют по-новому оценить роли низковязкой ПАЦ и МБ в качестве компонентов буровых растворов. Вопреки традиционным представлениям, МБ нельзя назвать инертным наполнителем, и его роль не ограничивается увеличением плотности композиций. Низковязкая ПАЦ, в свою очередь, служит не только как понижающая фильтрацию. Взаимодействие ПАЦ и МБ значительно улучшает реологические характеристики системы, придает композиции дополнительную прочность, значительно увеличивает агрегативную и седиментационную устойчивость.

Авторы работы выражают благодарность А.И. Долинному и Ю.Г. Богдановой за ценные советы и консультации.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений (Госбюджет, № АААА-А21-121011990022-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Litmanovich O.E.* // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 63.
2. *Xie X.L., Zhou X.P., Mai Y.-W.* // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 49. P. 89.
3. *Douce J., Boilot J.P., Biteau J., Scodellaro L., Jimenez A.* // Thin Solid Films. 2004. V. 466. P. 114.
4. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Zakharova J.A., Litmanovich E.A., Ivleva E.M.* // Polym. Int. 2003. V. 52. № 10. P. 1566.
5. *Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Efimova A.A.* // Coll. Surf. A. 2018. V. 558. P. 1.
6. *Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Lysenko E.A., Zezin A.B., Kabanov A.V., Kabanov V.A.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 9. P. 997.
7. *Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V.* // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. P. 346.
8. *Abu-Jdayil B., Ghannam M.* // Energy Sourc. A. 2014. V. 36. P. 1037.
9. *Dolz M., Jiménez J., Jesús Hernández, Delegido M., Casanovas J.* // J. Petroleum Sci. Eng. 2007. V. 57. № 3–4. P. 294.
10. *Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V.* // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. P. 257.
11. *Kelessidis V.C., Poulakakis E., Chatzistamou V.* // Appl. Clay Sci. 2011. V. 54. № 1. P. 63.
12. *Benchabane A., Bekkour K.* // Rheol Acta. 2006. V. 45. P. 425.
13. *Rongchao C., Ruihe W., Huilian C., Yuhuan Bu, Yuanfang Ch.* // Petrol. Sci. 2007. V. 4. P. 49.
14. *Srungavarapu M., Patidar K.K., Pathak A.K., Mandal A.* // Appl. Clay Sci. 2018. V. 152. P. 211.
15. *Kulicke WM., Reinhardt U., Fuller G., Arendt O.* // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 26.
16. *Hoogendam C.W., de Keizer A., Cohen Stuart M.A., Bijsterbosch B.H., Smit J.A.M., van Dijk J.A.P.P., van der Horst P.M., Batelaan J.G.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6297.
17. *Elliot J.H., Ganz A.J.* // Rheol. Acta. 1974. V. 13. P. 670.
18. *Litmanovich E.A., Zakharchenko S.O., Stoichev G.V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 29. P. 8567.

19. *Muthukumar M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
20. *Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
21. *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 11. P. 1049.
22. *Donelly M.W., Hailemichael M., Liberatore M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 11. P. 41616.
23. *Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T.* // J. Polym. Sci., Polym Phys. 2015. V. 53. № 7. P. 492.
24. *Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Kulish E.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 4. P. 701.
25. *Truzzolillo D., Bordi F., Cametti C., Sennato S.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. (1 Pt 1):011804.
26. *Bu H., Kjøniksen A.-L., Knudsen K.D., Nyström B.* // Colloids. A. 2007. V. 293. P. 105.
27. *Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V.* // Coll. Polym. Sci. 2018. V. 297. № 11. P. 371.
28. *Ray D., De R., Das B.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 101. P. 227.
29. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Afanasov M.I., Zezin S.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 116.
30. *Litmanovich E.A., Efremov V.V.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 6. P. 743.
31. *Kabanov V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 1. P. 3.
32. *Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
33. *Marciel A.B., Srivastava S., Tirrell M.V.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 13. P. 2454.
34. *Tang S., Wang M., Olsen B.D.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. № 137. V. 11. P. 3946.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 521–530

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ *мезо*-АРИЛПОРФИРИНОВ

© 2021 г. Ю. В. Тертышная[a,*], М. С. Захаров[a], К. А. Жданова[b], Н. А. Брагина[b]

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

[b] *МИРЭА – Российский технологический университет*
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

**e-mail: terj@rambler.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.
После доработки 19.08.2021 г.
Принята к публикации 02.09.2021 г.

Получены новые пленочные композиционные материалы на основе полилактида и *мезо*-арилзамещенных порфиринов, содержащие алкоксильные боковые заместители. Описан синтез 5,10,15,20-*тетракис*-(*п*-*н*-гексилоксифенил)порфирина (1) и 5,10,15,20-*тетракис*-(*п*-*н*-гексадецилоксифенил)порфирина (2), а также ранее не рассмотренный синтез несимметричного 5-(4-пиридил)-10,15,20-*трис*-(4-*н*-гексадецилоксифенил)порфирина (3). С помощью метода ДСК продемонстрировано снижение температуры плавления полилактида на 3–4°C и его степени кристалличности на 4–7% (при содержании порфирина 0.5 мас. %) в зависимости от типа *мезо*-арилзамещенного порфирина. В электронных спектрах пленок прослеживаются полосы 400, 420 и 440 нм, соответствующие *H*-агрегатам порфириновых соединений. Методом ЭПР показано увеличение времени корреляции зонда в образцах композиционного материала по сравнению с чистым полилактидом.

DOI: 10.31857/S2308113921060280

В настоящее время активно ведутся исследования в области создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения на основе биоразлагаемых полиэфиров [1–4]. Проводятся работы по изучению структуры, свойств и биосовместимости биоразлагаемых полиэфиров, среди которых особое место занимает полилактид (**ПЛА**) [5–8]. Полилактид биосовместим с организмом человека и способен при этом к контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов. Это создает дополнительные преимущества при разработке матричных систем для экологических и биологических задач [9–11].

Порфирины и их многочисленные аналоги природного и синтетического происхождения обладают рядом свойств, представляющих интерес для различных областей науки и техники [12–15]. Благодаря легкости функционализации порфиринового макроцикла были синтезированы многочисленные химические производные, которые востребованы в качестве катализаторов, хемосенсоров, полупроводников, красящих пигментов, лекарственных агентов для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии злокачественных новообразований и бактериальных инфекций [16–18]. Макроциклические соединения порфиринового типа также широко применяют для построения искусственных наносистем, моделирующих и воспроизводящих отдельные стадии природных процессов фотокатализа. Особенности уникальной структуры тетрапирролов позволяют использовать эти соединения для включения в порфирин-полимерные системы с целью придания им специфических свойств [19]. Порфирины и их производные при закреплении на полимере-носителе не только сохраняют свои свойства, но и усиливают их за счет кооперативных взаимодействий в полимерных цепях, разделения активных центров, повышения стабильности тетрапиррольного фрагмента [20, 21].

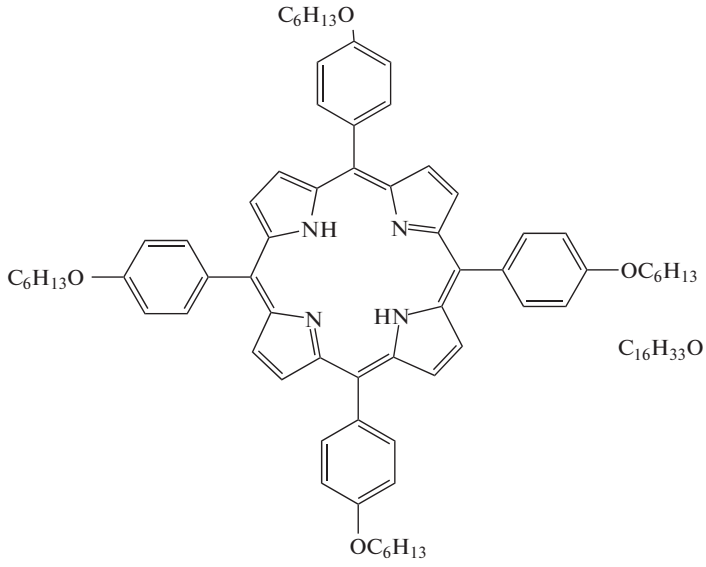
В работе [22] исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**ТФП**), а также его марганцевого и цинкового комплексов на поверхности полипропилена, модифицированной плазменной обработкой. Показано, что молекулы ТФП и его металлокомплексы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу.

Иммобилизацию порфиринов на поверхности ПП изучали авторы работы [23]. Они тоже пришли к выводу, что плазменная обработка поверх-

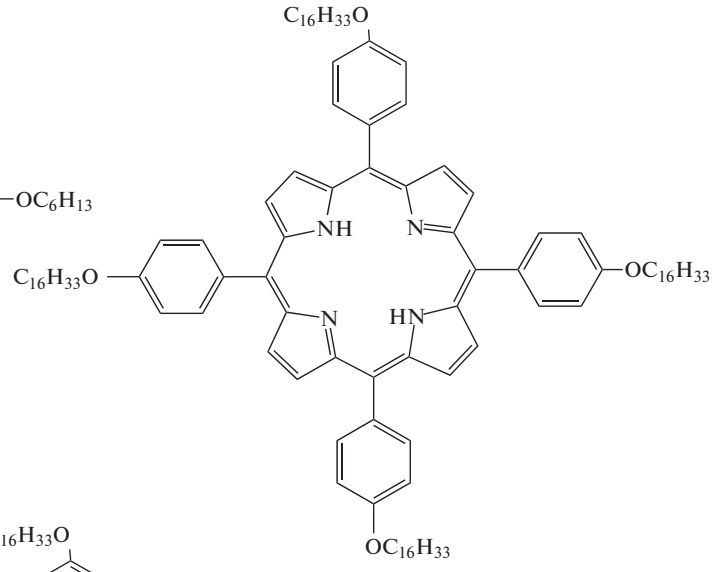
ности пленочных образцов ПП является эффективным методом модификации поверхности для получения систем полимер–порфирин.

Следует отметить, что применение незамещенных порфиринов зачастую ограничивается их низкой растворимостью, что приводит к образованию неупорядоченных агрегатов в органических или водных растворах, значительно ухудшая оптические свойства данных систем. Функционализация макроцикла высшими алкильными заместителями рассматривается как один из эффективных способов предотвращения агрегации в органических средах [24]. Введение порфиринов с высшими алкильными заместителями в биополимерные композиции позволит создать материал с бактерицидным эффектом, в результате чего можно получить эффективные, экологически безопасные и биосовместимые средства дезинфекции и гигиены. Однако на первом этапе следует изучить влияние иммобилизованных порфиринов на структуру и свойства полимерной матрицы.

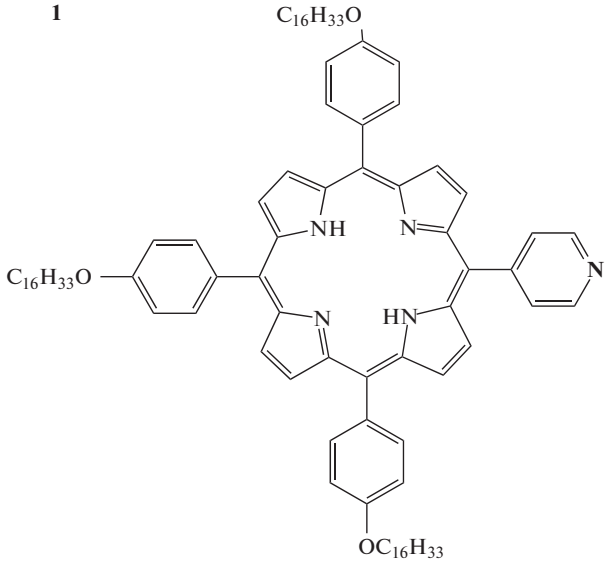
Цель настоящей работы – получение новых композиционных материалов на основе матрицы биоразлагаемого полилактида и синтезированных *мезо*-арилзамещенных порфиринов типа A4 и A3B, где A и B – разные лиганды: 5,10,15,20-*тетракис*-(*п-н*-гексилоксифенил)порфирин–ТФП4ОС$_6$ (1), 5,10,15,20-*тетракис*-(*п-н*-гексадецилоксифенил)порфирин – ТФП4ОС$_{16}$ (2) и 5-(4-пиридил)-10,15,20-*трис*-(4-*н*-гексадецилоксифенил)порфирин – ТФП3ОС$_{16}$Ру (3), а также изучение влияния порфиринов типа A4 и A3B на структуру и свойства полилактида.



1



2



3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе использовали пиррол, 4-пиридилкарбоксальдегид, 4-гидроксибензальдегид, 1-бромгексан, 1-бромгексадекан, гидрид кальция, пентоксид фосфора – все производства "Sigma-Aldrich" (США), ПЛА марки "4032D" ("Nature works", США) со среднечисловой молекулярной массой 1.7×10^5, плотностью 1.24 г/см^3 и показателем текучести расплава 3–4 г/10 мин. Органические растворители очищали перед использованием по стандартным методикам. Пиррол перегоняли над гидридом кальция. Хроматографическую очистку осуществляли с использованием силикагеля G60 (0.04–0.063 мм / 230–400 mesh, "Merck").

Пленочные образцы ПЛА–ТФП получали методом полива из раствора. Растворитель – хлороформ (Закрытое акционерное общество "Вектон", Россия). Содержание порфиринов ТФП4ОС$_6$, ТФП4ОС$_{16}$ и ТФП3ОС$_{16}$Ру в пленочных материалах составило 0.5 мас. %.

Спектры ЯМР ^{1}H растворов исследуемых веществ в $CDCl_3$ записывали на импульсном фурье-спектрометре "Bruker MSL-300". В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора. Масс-спектры MALDI снимали на "Bruker Autoflex Speed Time-of-Flight" (TOF) масс-спектрометре ("Bruker Daltonics Inc.", Германия), оснащенном твердотельным УФ-лазером 355 нм (1 кГц частота, 1000 импульсов для каждого образца) и рефлектроном, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Для регистрации масс-спектров MALDI использовали стальную мишень "MTP-384 Ground Steel" ("Bruker Daltonics Inc.", Германия). Электронные спектры снимали на спектрофотометре "TermoSpectronic Helios Alpha" в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Исследуемые порфирины (1)–(3) синтезировали согласно разработанной ранее методике [25, 26] с использованием функционализированных бензальдегидов. Монопиррольную конденсацию пиррола и бензальдегидов проводили в смеси нитробензол : пропионовая кислота : уксусная кислота = 1 : 2 : 1. Очистку целевых соединений осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле G60 и перекристаллизацией.

Синтез 5,10,15,20-тетракис-(4-н-гексилоксифенил)порфирин (1)

Растворяли 1 г 4-*н*-гексилоксибензальдегида (3.5 ммоля) в 8 мл пропионовой кислоты и затем добавляли к 4 мл кипящей уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 15 мин, далее по каплям вводили 0.33 г пиррола (3.5 ммоля) в 4 мл нитробензола и кипятили 2 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и разбавляли 50 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали в вакууме, очищали колоночной хроматографией на силикагеле G60. Выход продукта составил 0.38 г (43%).

Rf 0.5 (CH_2Cl_2 : гексан = 1 : 1). UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max}, нм (lgε): 422 (5.49), 518 (4.02), 556 (3.90), 595 (3.55), 651 (3.66). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), (δ, м.д.): 8.89 (с, 8H, β-pyrrole), 8.13 (д, 8H, α-Ph), 7.29 (д, 8H, β-Ph), 4.26 (т, 8H, OCH_2), 2.0 (м, 8H, OCH_2CH_2), 1.66 (м, 8H, $O(CH_2)_2CH_2$), 1.49 (м, 8H, $O(CH_2)_3CH_2CH_2CH_3$), 1.01 (т, 12H, $O(CH_2)_5CH_3$), −2.72 (уш. с, 1.5H, NH-pyrrole). MS (MALDI-TOF): m/z 1015.504 (вычислено $[M + H]^+$ 1015.602):

	C	H	N
Найдено, % для C68H78N4O4	80.45	7.70	5.57
Вычислено, %:	80.44	7.74	5.52

Синтез 5,10,15,20-тетракис-(4-н-гексадецилоксифенил)порфирин (2)

Получали из 1 г (2.9 ммоля) 4-*н*-гексадецилоксибензальдегида и 0.19 г (2.9 ммоля) пиррола согласно описанному выше методу. Выход продукта составил 0.52 г (46%).

Rf 0.78 (CH_2Cl_2 : гексан = 1 : 1). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 420.2 (5.78), 515.4 (4.46), 550.4 (4.23), 590.6 (3.99), 649.9 (3.79). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): −2.2 (2H, с, NH), 0.31 (12H, т, CH_3), 1.15 (104H, уш. м, $(CH_2)_{13}$), 1.43 (8H, м, OCH_2CH_2), 3.65 (8H, т, J = = 6.4 Гц, OCH_2), 7.53 (8H, д, 2.6-(ArH)), 8.22 (8H, д, 2.4-(ArH)), 8.9 (8H, с, CH pyrrole):

	C	H	N
Найдено, % для C108H158N4O4	82.29	10.12	3.57
Вычислено, %:	82.28	10.10	3.55

Синтез 5-(4-Пиридил)-10,15,20-трис-(4-н-гексадецилоксифенил)порфирин (3)

Смесь 6 мл пропионовой кислоты, 2 мл нитробензола и 4 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 30 мин. Затем медленно прикапывали 1.5 ммоля 4-*н*-гексадецилоксибензальдегида и 0.5 ммоля 4-пиридинкарбальдегида в 2 мл пропионовой кислоты, добавляли 2.0 ммоля пиррола в 2 мл нитробензола и кипятили 2 ч. Реакционную массу охлаждали, экстрагировали в системе дихлорметан–вода. Полученный порфирин хроматографировали на силикагеле G60. Получали из 0.5 г (1.44 ммоля) 4-*н*-гексадецилоксибензальдегида, 0.052 г (0.48 ммоля) 4-пиридинкарбальдегида, 0.13 г (1.92 ммоля) пиррола. Выход продукта составил 0.08 г (12%).

Rf 0.26 (CH_2Cl_2 : этилацетат = 10 : 1). ЭСП ($CHCl_3$) λ_{max}, нм (lg ε): 419.8 (5.7), 517.4 (4.50), 553.6 (4.07), 592.0 (3.8), 648.0 (3.78). ЯМР 1H (CDCl3, δ, м.д.), 9.04 (2H, д.д, CH=N), 8.91–8.95 (6H, м, H2, H8, H12, H13, H17, H18), 8.80 (2H, д, H3, H7), 8.19 (2H, д.д., 2-H), 8.12 (6H, м, 2-H), 7.28 (6H, м, 3-H), 4.22 (6H, т, $-OCH_2(CH_2)_{14}CH_3$), 1.94–2.03 (6H, м, $-OCH_2CH_2(CH_2)_{13}CH_3$), 1.59–1.68 (6H, уш. м, $-O(CH_2)_2CH_2(CH_2)_{12}CH_3$), 1.32–1.52 (96H, уш. м, $-O(CH_2)_3(CH_2)_{12}CH_3$), 0.93 (9H, уш. с, $-CH_3$), –2.72 (2H, уш. с, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl3, δ, м.д.): 158.2, 149.8, 147.3, 134.7, 133.2, 131.7, 128.6, 120.0, 119.5, 115.0, 111.9, 76.1, 31.1, 29.7, 25.3, 21.8, 13.3. Масс-спектр MALDI-TOF m/z: найдено 1392.781, вычислено 1392.679.

Рентгенодифракционный анализ

Дифрактограммы исследуемых пленочных образцов в области больших углов получали на дифрактометре с линейным координатным детектором. Измерения проводили на просвет при комнатной температуре. На дифрактограммах по оси абсцисс отложен модуль дифракционного вектора $S = (2\sin\theta)/\lambda$ (θ – половина угла рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.154 нм для линии CuK_α).

Способы измерения

Морфологию полученных композиционных материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на приборе “Philips SEM-500” (Нидерланды) с ускоряющим напряжением 0.5 кВ.

Электронные абсорбционные спектры полученных композитов регистрировали с помощью спектрофотометра “DR/4000V” (“HACH-Lange”, США) в диапазоне длины волны λ = 320–800 нм. Образец размером 1 × 2 $см^2$ закрепляли в кюветном отделении спектрофотометра в плоскости, перпендикулярной направлению светового потока.

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре “NETZSCH POLYMA 214” (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществляли в температурном диапазоне 30–200°C при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца (5 ± 0.3) мг и точность измерения температуры 0.1°C.

Степень кристалличности $\chi_{кр}$ (%) рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} = 100 \times (\Delta H_{пл}/\Delta H^*_{пл})$$

теплота плавления идеального кристалла полилактида $\Delta H^*_{пл} = 93.1$ Дж/г [27].

Макромолекулярную динамику в аморфных областях полимерных образцов изучали методом ЭПР. Исследование проводили на спектрометре “ЭПР-В” (Россия). Стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО вводили в пленки из паров при 70°C. Анализ спектров ЭПР, вращательную подвижность зонда устанавливали по времени корреляции τ_c, используя формулу [28, 29]

$$\tau_c = \Delta H_+[(I_+/I_-)^{0.5} - 1]\,6.65 \times 10^{-10}$$

Здесь ΔH_+ – ширина низкопольной компоненты спектра, I_+/I_- – отношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент соответственно.

Физико-механические характеристики

Механические характеристики определяли согласно ГОСТ 14236-81 (ISO 527-1:2012) на разрывной машине “ZE-40” (Германия). Количество пленочных образцов в виде полосок было не менее семи для каждой композиции.

Относительное удлинение при разрыве ε (%) рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \Delta l/l_0 \times 100,$$

где l_0 – расстояние между держателями, Δl – приращение расчетной длины в момент разрыва (мм).

Прочность при растяжении устанавливали следующим образом:

$$\sigma_р = P/b \times h$$

Здесь P – нагрузка, при которой происходит разрушение образца (Н); b – ширина образца в узкой части (м); h – толщина образца в узкой части (м).

Статистическая обработка

Результаты экспериментов рассчитывали в виде средней арифметической величины и ее стандартной ошибки. Для вычислений использовали программное обеспечение “Statistica 8.0” (“Dell Software Inc.”, США) и Microsoft Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект от введения в ПЛА *мезо*-замещенных порфиринов с алкоксильными заместителями различной длины был обнаружен с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, в которых порфирины находятся в матрице ПЛА в виде субмикровключений размером 1–5 мкм. Согласно рис. 1 распределение в матрице ПЛА всех порфиринов: типа А4 с четырьмя гексильными остатками, с тетразамещенным порфирином с гексадецильными группами и типа А3В с тремя

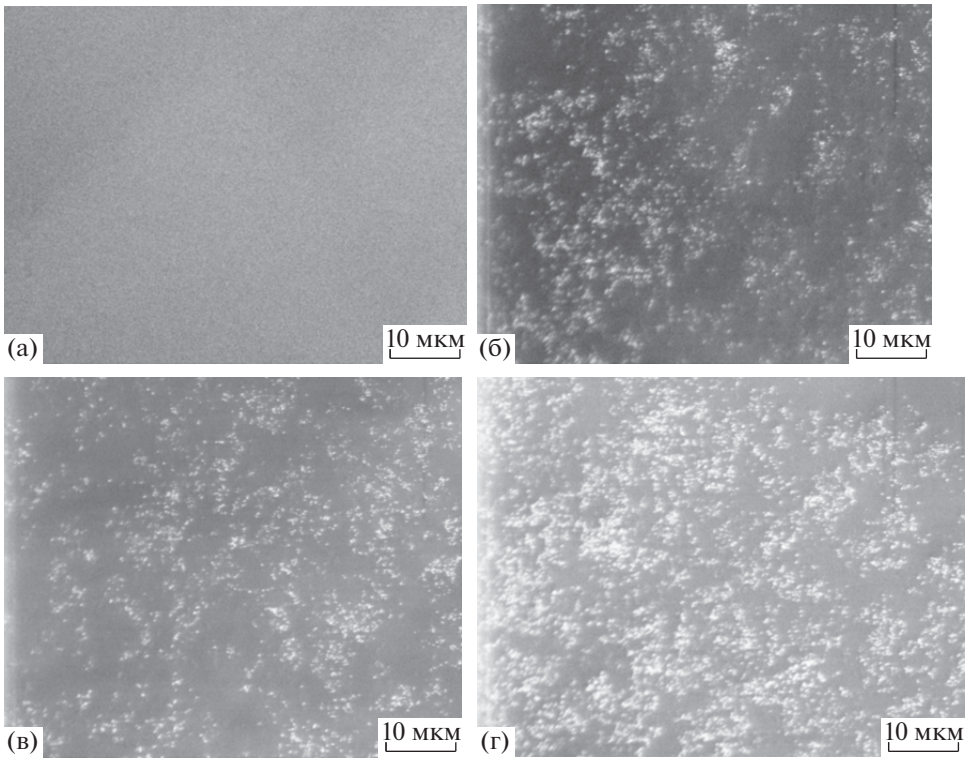


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов ПЛА (а) и ПЛА–ТФП с содержанием порфиринов 0.5 мас. %: б – ТФП4ОС$_6$, в – ТФП4ОС$_{16}$, г – ТФП3ОС$_{16}$Ру.

гексадецильными группами практически одинаково. Можно отметить визуальный эффект "плеяды", который, возможно, связан со стремлением к ассоциации молекул порфирина и со стерическим влиянием протяженных алкильных заместителей.

Методом рентгенодифракционного анализа (**РДА**) определено, что иммобилизованные в матрице ПЛА порфирины не влияют на тип кристаллических структур полимера. Ранее было показано [30], что для ПЛА характерны три модификации кристаллитов α, β и γ. Чаще всего сообщается об α-форме, которая формируется при кристаллизации из расплава или разбавленного раствора. В условиях ориентации или при высокой температуре вытяжки, как правило, образуется β-форма, а при эпитаксиальной кристаллизации наблюдается γ-форма [31]. В данном исследовании дифрактограммы 100% ПЛА и всех образцов ПЛА с порфиринами совпадают (рис. 2). Можно видеть узкий интенсивный и два слабых дифракционных максимума, положение которых на оси абсцисс соответствует положению основных рефлексов α-формы – орторомбической решетки: 1.90, 2.15 и 2.53 нм$^{-1}$.

Были сравнены электронные спектры поглощения порфиринов в органическом растворителе и в пленочных образцах с ПЛА. Так, в спектрах соединений (1)–(3) в хлороформе наблюдается пять полос: интенсивная полоса Соре в области 420 нм и четыре менее интенсивные *Q*-полосы (рис. 3). Исследуемые соединения относятся к этио-типу с интенсивностью *Q*-полос εI > εII > εIII > > εIV. Электронные спектры образцов ПЛА–ТФП4ОС$_6$, ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру показаны на рис. 4. Для всех изучаемых образцов композиционного материала сохраняется этио-тип спектра.

В полученных пленочных образцах наблюдаются признаки присутствия *H*-агрегатов порфиринов (сигналы в области 400, 420 и 440 нм), что может быть характерно для данного содержания порфиринов (0.5 мас. %). Однако, следует отметить, что форма полос в спектре образца ПЛА–ТФП4ОС$_6$, содержащего порфирин с короткоцепочечными алкильными заместителями, близка к форме полос, характерных для мономерной формы. Это объясняется вероятно меньшей степенью гидрофобности порфирина ТФП4ОС$_6$ по сравнению с его структурными аналогами ТФП4ОС$_{16}$ и ТФП3ОС$_{16}$Ру с гексадецильными заместителями.

Чтобы охарактеризовать влияние химической структуры порфиринов на теплофизические ха-

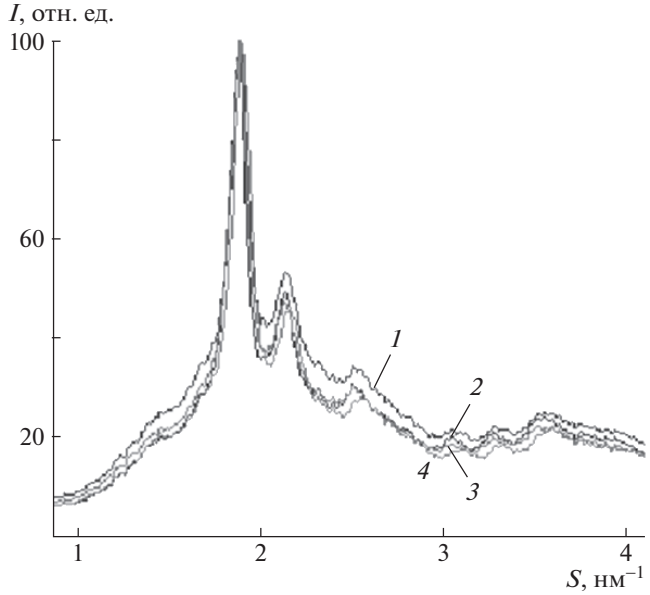


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПЛА (*1*), ПЛА–ТФП4ОС$_6$ (*2*), ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ (*3*) и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру (*4*).

рактеристики ПЛА, был использован метод ДСК. Термограммы плавления представлены на рис. 5. Видно, что при введении в ПЛА исследуемых порфиринов всех типов не фиксируются температура стеклования T_c и ''холодной'' кристаллизации. Объяснение может быть следующим. Скорее всего, при кристаллизации порфирин заполняет часть свободного объема в матрице ПЛА и препятствует подвижности сегментов макромолекул ПЛА, в результате чего теплофизические характеристики ПЛА в образцах композиционного материала меняются. Из данных табл. 1 следует, что температура плавления ПЛА ($T_{пл}$) снижается примерно на 3°С и его степень кристалличности уменьшается на 4–7% в зависимости от типа используемого порфирина. Согласно данным эксперимента, образцы, содержащие порфирины 4ОС$_6$ (1) и 4ОС$_{16}$ (2), имеют чуть меньшую степень кристалличности матрицы ПЛА по сравнению с соединением (3), что коррелирует с данными РДА, согласно которым величина степени кристалличности ПЛА в полученных образцах с порфиринами 4ОС$_6$, 4ОС$_{16}$ и 3ОС$_{16}$Ру составляет ~30%. Интересно, что обратный эффект относительно $\chi_{кр}$ авторами наблюдался в композитах ПЛА с комплексом металлопорфирина [32]. В работе было показано, что комплекс марганца с тетрафенилпорфирином (Mn–ТФП) увеличивает степень кристалличности ПЛА с 41 до 46% при содержании 0.1–1.5 мас. %.

Из теории кристаллизации известно, что низкомолекулярные добавки могут выступать в роли пластификатора и тем самым облегчать процесс кристаллизации и увеличивать подвижность сегментов полимера, что может приводить к увеличению степени кристалличности последнего. В настоящей работе подобного эффекта не было, что подтверждается данными ЭПР.

Введение в матрицу ПЛА порфиринов различного строения не влияет на вид ЭПР-спектров (рис. 6), во всех случаях видны сигналы в форме триплетов. Соотношение ширины и интенсивно-

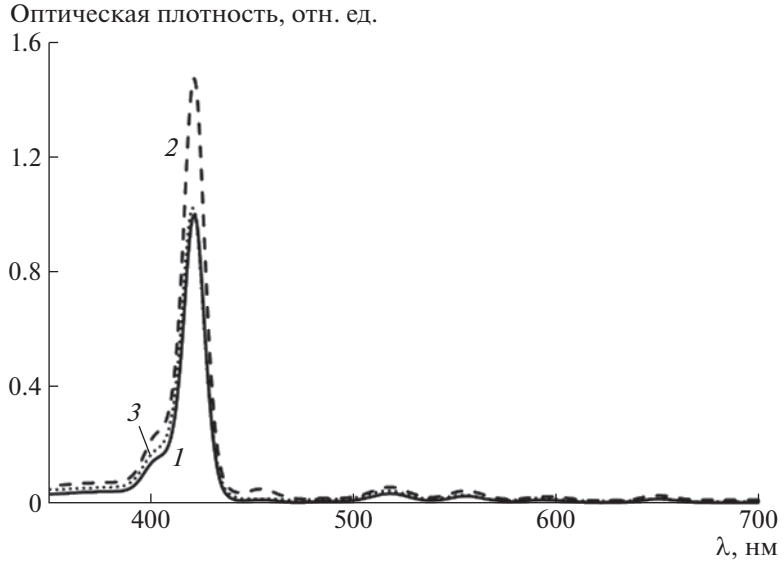


Рис. 3. Электронные спектры поглощения *мезо*-арилзамещенных порфиринов различных типов. Пояснения в тексте.

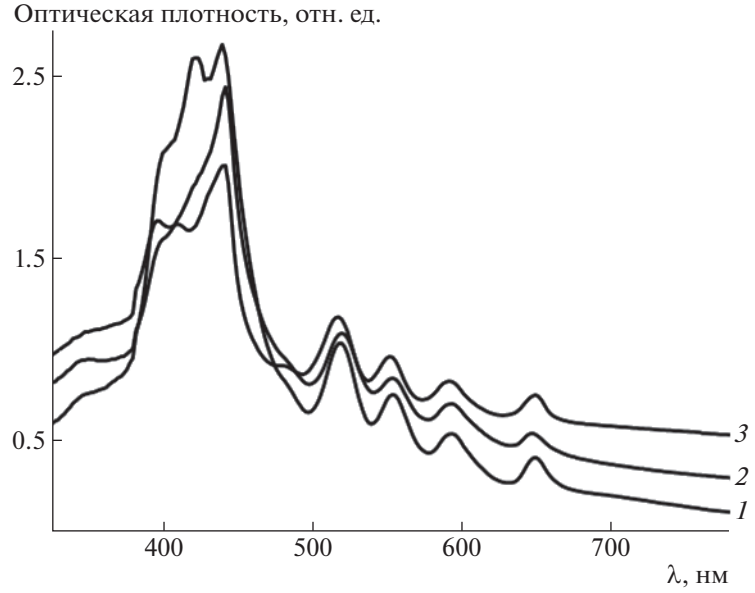


Рис. 4. Электронные спектры поглощения композиций ПЛА–ТФП4ОС$_6$ (*1*), ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ (*2*) и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру (*3*).

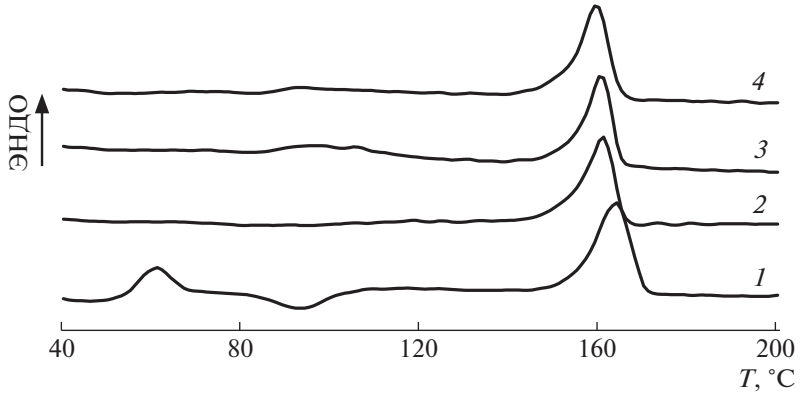


Рис. 5. Термограммы плавления образцов ПЛА (*1*), ПЛА–ТФП4ОС$_6$ (*2*), ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ (*3*) и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру (*4*).

стей линий в спектре, а также расстояние между ними зависят от интенсивности вращения зонд-радикала, которая определяется подвижностью частиц среды, т.е. аморфной фазы полимера. В табл. 2 приведены величины времени корреляции зонд-радикала (τ_c) и (I_+/I_-). Отношение (I_+/I_-) характеризует долю медленной составляющей вращения зонда. Согласно данным эксперимента (табл. 2) во всех образцах ПЛА–ТФП время корреляции и величина (I_+/I_-) возрастают по сравнению с чистым ПЛА, т.е. увеличение сегментальной подвижности не прослеживается. Причем в образцах ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру указанные выше изменения более значительны. По-видимому, находясь в аморфной фазе, порфирины с объемными алкоксильными заместителями затрудняют вращение зонд-радикала.

Очевидно, что изменения структуры полимера отражаются на его механических свойствах, которые важны для процесса переработки и эксплуатации полимеров. На рис. 7 приведены величины относительного удлинения при разрыве и прочности при растяжении исследуемых образцов. Заметно, что прочность при разрыве изменяется мало и остается в пределах 41–42 МПа, однако добавление порфиринов всех типов к ПЛА повышает величину относительного удлинения. Более значимое увеличение (в 1.4 раза) наблюдается для композиций ПЛА–ТФП4ОС$_6$ и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру. Такие эффекты закономер-

Таблица 1. Теплофизические характеристики образцов ПЛА и ПЛА–ТФП с различными алкоксильными боковыми заместителями

Образец	T_c, °C	$T_{пл}$, °C	$T_{кр}$, °C	$\chi_{кр}$, %
ПЛА	59.6	165.0	92.5	38
ПЛА–ТФП4ОС$_6$	–	162.4	–	33
ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$	–	162.0	–	31
ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру	–	161.2	–	34

Таблица 2. Время корреляции зонд-радикала и величина (I_+/I_-) в полученных композициях

Образец	τ_c, 10^{-10}, с	I_+/I_-
ПЛА	12.5	0.37
ПЛА–ТФП4ОС$_6$	16.1	0.42
ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$	28.5	0.49
ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру	25.6	0.47

ны и коррелируют с результатами, полученными методом ДСК (см. табл. 1). Степень кристалличности в полученных композитах несколько снижается, и величина относительного удлинения повышается.

Таким образом, в работе получен новый композитный материал на основе *мезо*-арилзамещенных порфиринов и ПЛА. Изучена морфология и влияние порфиринов различных типов на спектральные и теплофизические характеристики композиционных материалов с ПЛА полилактидом. Данные об интенсивности электронных спектров и результаты СЭМ свидетельствуют о целесообразности изучения влияния концентрации порфирина в матрице ПЛА. Поскольку пиридин и его производные обладают антиоксидантными свойствами, то ТФП3ОС$_{16}$Ру наиболее перспективен для будущих исследований, а порфирин ТФП4ОС$_6$ предпочтительнее ТФП4ОС$_{16}$ в силу стерического фактора. Указанная выше гипотеза требует дальнейших экспериментов в области физикохимии и биохимии порфиринсодержащих полимерных матриц.

Результаты, представленные в статье, получены согласно госзаданию № 1201253305 по теме 44.3 “Полимерное материаловедение: кинетика и механизмы химических и физических процессов в полимерах, композитах и биологических системах”.

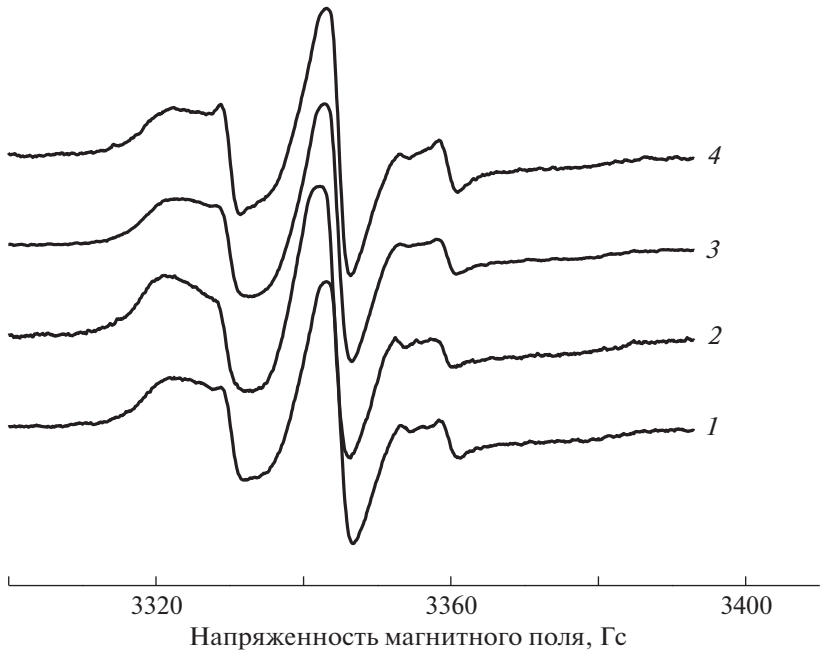


Рис. 6. ЭПР-спектры ПЛА (*1*), ПЛА–ТФП4ОС$_6$ (*2*), ПЛА–ТФП4ОС$_{16}$ (*3*) и ПЛА–ТФП3ОС$_{16}$Ру (*4*).

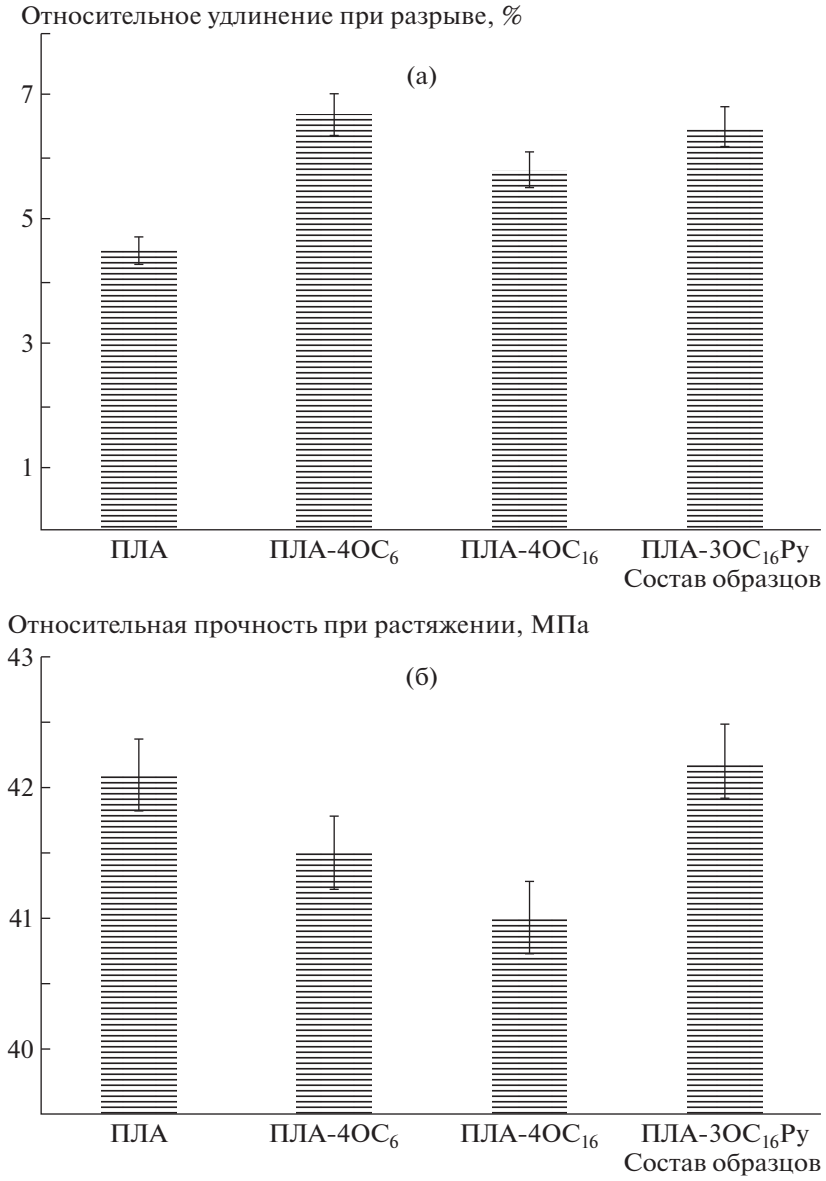


Рис. 7. Зависимости относительного удлинения при разрыве (а) и прочности при растяжении (б) от состава образцов.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-73-00286) в части синтеза порфиринов и выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li D., Gao B., Duan Q.* // J. Porphyr. Phthalocyan. 2019. V. 23. №. 9. P. 1020.
2. *Dai X.-H., Wang Z.-M., Liu W., Dong C.-M., Pan J.-M., Yuan S.-S.* // Colloid. Polym. Sci. 2014. V. 292. P. 2111.
3. *Tertyshnaya Yu.V., Lobanov A.V., Khvatov A.V.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. №. 6. P.1022.
4. *Tertyshnaya Yu.V., Khvatov A.V., Lobanov A.V.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. P. 828.
5. *Scaffaro R., Lopresti F., Botta L.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 96. P. 266.
6. *Olewnik-Kruszkowska E.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87.
7. *Tsuji H.* Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications: Hydrolytic degradation / Eds. by R. Auras, L.T. Lim, S. Selke, H. Tsuji. New Jersey: Wiley, 2010.
8. *Tertyshnaya Yu.V., Karpova S.G., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Shibryaeva L.S.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 50.
9. *Stathokostopoulou C., Tarantili P.A.* // J. Macromol. Sci. A. 2014. V. 51. P. 117.

10. *Nicosia A., Gieparda W., Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J., Wesolek D., Vazquez B., Prodi F., Belosi F.* // Separ. Purif. Tech. 2015. V. 154. P. 154.
11. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Popov A.A., Zhul'kina A.L., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 480.
12. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck Th., von Borczyskowski Ch., Zahn Dietrich R.T., Mironov A.F., Bragina N.* // Macroheterocyc. 2020. V. 13. № 4. P. 311.
13. *Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E.* // J. Chem. Rev. 1998. V. 98. № 4. P. 1593.
14. *Han R., Kim S., Janda K.J., Fleischer E.B.* // J. Porphyr. Phthalocyan. 2018. V. 22. P. 355.
15. *Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J.* // Dyes Pigments. 2021. 109136.
16. *Kobayashi N., Nevin W.A., Mizunuma S., Awaji H., Yamaguchi M.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 205. № 1. P. 51.
17. *Bell T.W., Hext N.M.* // Chem. Soc. Res. 2004. V. 33. P. 589.
18. *Kellett R.M., Spiro T.G.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 19. P. 2373.
19. *Mironov A.F., Zhdanova K.A., Bragina N.A.* // Rus. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 9. P. 859.
20. *Koifman O.I., Ageeva T.A.* // Polymer Science C. 2004. V. 46. № 1. P. 49.
21. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* Порфиринполимеры: синтез, свойства, применение. М.: Ленанд, 2018.
22. *Titov V.A., Krivykh E.S., Ageeva T.A., Shikova T.G., Solov'eva A.B., Timofeeva V.A., Vershinina I.A., Rybkin V.V., Choid H.-S.* // Polymer Science A. 2008.V. 50. № 8. P. 841.
23. *Ageeva T.A., Titov V.A., Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Shikova T.G., Golubchikov O.A.* // J. Porphyr. Phthalocyan. 2004. V. 8. № 4–6. P. 588.
24. *Borbas K.E., Mroz P., Hamblin M.R., Lindsey J.S.* // Bioconjugate Chem. 2006. V. 17. P. 638.
25. *Брагина Н.А., Мишкина К.А., Формировский К.А., Миронов А.Ф.* // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 2. С. 116.
26. *Zhdanova K.A., Bragina N.A., Bagratashvili V.N., Timashev P.S., Mironov A.F.* // Mendel. Communic. 2014. V. 24. P. 247.
27. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820.
28. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
29. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
30. *Yasunima M., Tsubakihara S., Iura K., Ono Y., Dan Y., Takahashi K.* // Polymer. 2006. V. 42. P. 7554.
31. *Catier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puggali J., Lotz B.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 8909.
32. *Tertyshnaya Y.V., Lobanov A.V., Karpova S.G., Pantyukhov P.V.* // J. Molec. Liq. 2020. V. 302. 112176.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 6, с. 531–540

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:532.7:547.995.1

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2021 г. А. М. Бочек[a,*], Е. Н. Попова[a], В. К. Лаврентьев[a], Б. З. Волчек[a], Е. Н. Власова[a], И. В. Зубров[a]

[a] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия
**e-mail: abochek@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.
После доработки 27.08.2021 г.
Принята к публикации 10.09.2021 г.

Изучены реологические свойства водных растворов хитозана и карбоксиметилхитозана с добавками наночастиц монтмориллонита. Методами рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа и ИК-фурье-спектроскопии исследована структурная организация и термостойкость композиционных пленок. Наночастицы монтмориллонита в пленках находятся в эксфолиированном состоянии. Анализ ИК-фурье-спектров композиционных пленок продемонстрировал различия во взаимодействии макромолекул полисахаридов с функциональными группами на поверхности нанопластин. Введение наночастиц в матрицы двух полисахаридов не привело к существенному изменению термостойкости полученных пленок.

DOI: 10.31857/S2308113921060061

Модификация свойств пленок и волокон на основе природных и синтетических полимеров путем введения в их состав наночастиц разного происхождения – актуальная задача настоящего времени не только в научном, но и в прикладном отношении. Таким путем можно добиться заметного улучшения физико-механических характеристик полимерных изделий, а также повышения их термостойкости, барьерных свойств (как мембран) и т.д. [1–3]. Полимерные нанокомпозиты на основе полисахаридов с добавками наночастиц разного происхождения являются перспективным направлением в разработке технологий получения упаковочных материалов с пониженной газопроницаемостью для пищевых продуктов [4, 5], они могут быть использованы также для нужд сельского хозяйства, для медицинских целей и в косметическом производстве [6–10].

Получение пленок и волокон на основе полисахаридов происходит по “растворной технологии”, т.е. вначале всегда нужно приготовить раствор полимера в конкретном растворителе. В случае полимерных нанокомпозитов, в раствор полисахарида вводят суспензию наночастиц. В зависимости от условий приготовления суспензии наночастиц, природы используемого растворителя и способа их введения в раствор полимера могут быть получены полимерные нанокомпозиты с различными свойствами растворов и разной структурной организацией наночастиц в полимерной матрице. Свойства пленок и волокон предопределяются предысторией полимеров и их смесей в растворах. Было обнаружено, что в некоторых растворах и расплавах полимеров наблюдается снижение вязкости смесей при введении в них небольшого количества наночастиц, а при дальнейшем увеличении концентрации наполнителей происходит рост вязкости смесей. Факторы, оказывающие влияние на вязкость систем (растворов, расплавов полимеров) с наночастицами подробно рассмотрены в работе [11].

На примере полимерных нанокомпозитов на основе хитозана с добавками наночастиц монтмориллонита (**ММТ**) наглядно прослеживаются противоречивые результаты о структурной организации ММТ. В ряде работ показано, что наночастицы ММТ в матрице хитозана находятся в интеркалированной [12–14] или эксфолиированной формах [15, 16], что во многих растворителях наночастицы ММТ не переходят в эксфолиированное состояние и сохраняют слоистую структуру [15, 17].

Одним из недостатков растворов хитозана и гелей на его основе можно назвать растворение полисахарида в кислых средах (водных растворах органических и минеральных кислот), что не всегда удобно для их применения в биомедицине. С целью придания хитозану растворимости в воде проводят его химическую модификацию.

Так, представлены водорастворимые производные хитозана, содержащие гидроксипропильные, карбоксиметильные, карбоксиэтильные, сульфатные, фосфатные группы, а также водорастворимые сополимеры хитозана [18–22]. Наиболее доступным способом получения водорастворимого производного хитозана является синтез карбоксиметилхитозана (**КМХ**). Условия синтеза карбоксиметилхитозана близки к условиям (технологии) производства широко применяющейся карбоксиметилцеллюлозы (**КМЦ**). В зависимости от способа приготовления суспензии ММТ при ее дальнейшем введении в раствор КМЦ в композиционной пленке наночастицы ММТ могут быть в интеркалированной или эксфолиированной формах [23, 24]. В разной степени могут изменяться и реологические свойства растворов смесей полисахаридов с добавками наночастиц ММТ. При синтезе КМХ в макромолекулах полисахарида образуются такие же функциональные группы, как у КМЦ (карбоксиметильные), и можно ожидать проявления свойств растворов, характерных как для хитозана, так и для КМЦ.

В связи с этим, сравнительные исследования реологических свойств растворов хитозана и КМХ с добавками наночастиц ММТ, а также структурной организации наночастиц в полимерных пленках изученных полисахаридов вызывают большой интерес.

Цель настоящей работы – изучение влияния наночастиц ММТ на реологические свойства растворов хитозана и КМХ, на структурную организацию и термостойкость полученных композиционных пленок, выявление различий во взаимодействии макромолекул двух полисахаридов с функциональными группами на поверхности нанопластин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала выбрали образец хитозана, выделенный из панцирей крабов (“Биопрогресс”, Россия) со степенью дезацетилирования 80% и молекулярной массой 1.15×10^5. На основе этого хитозана синтезировали ряд образцов КМХ согласно методике, описанной в работе [18, 21]. Для приготовления водных растворов КМХ использовали образец со степенью замещения 0.7 [25].

Готовили 3.0% растворы хитозана в водном 2% растворе уксусной кислоты и КМХ в дистиллированной воде.

Монтмориллонит предварительно заливали дистиллированной водой и перемешивали в магнитной мешалке в течение 6 ч, после чего дополнительно диспергировали в течение 0.5 ч на ультразвуковой установке “ИЛ 100-6” (Россия). Получали 5% дисперсию ММТ, в которой наночастицы пребывают в эксфолиированной форме (это будет показано при изучении методом РСА структуры ММТ в суспензии в воде). Затем суспензию ММТ в заданных количествах относительно массы полисахарида в растворе добавляли в растворы и механически перемешивали в течение 4 ч, дополнительно подвергая ультразвуковому воздействию в течение 30 мин.

Реологические свойства растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра “Реотест 2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжения 3–600 и температуре от 20 до 40°C. Композиционные пленки получали методом сухого формования с помощью лабораторной фильеры с регулируемым зазором путем нанесения раствора на стеклянные пластины при 20°C и последующей сушки при 25°C. Сформованные пленки снимали после сушки в течение четырех суток.

Для изучения структурной организации пленок применяли методы рентгеноструктурного анализа и ИК-фурье-спектроскопии. Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение CuK_α, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок, толщиной 1–2 мм. Съемку осуществляли в режиме “на просвет”.

ИК-фурье-спектры пленок снимали на спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker”. Для того чтобы не нарушить структуру пленок, ИК-спектры снимали с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения “Pike”.

Термостойкость пленок исследовали методом ТГА на установке “TG 209 F1” фирмы “Netzsch” в диапазоне температуры 30–800°C при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде (аргон). Образцы помещали в открытый керамический тигель (Al_2O_3). Масса образцов составляла 2–3 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые течения исследованных систем представляют собой неполные кривые течения, характерные для полимерных растворов (рис. 1). Можно заметить, что вязкость раствора хитозана существенно больше вязкости раствора КМХ (кривые *1*). Это может быть обусловлено двумя

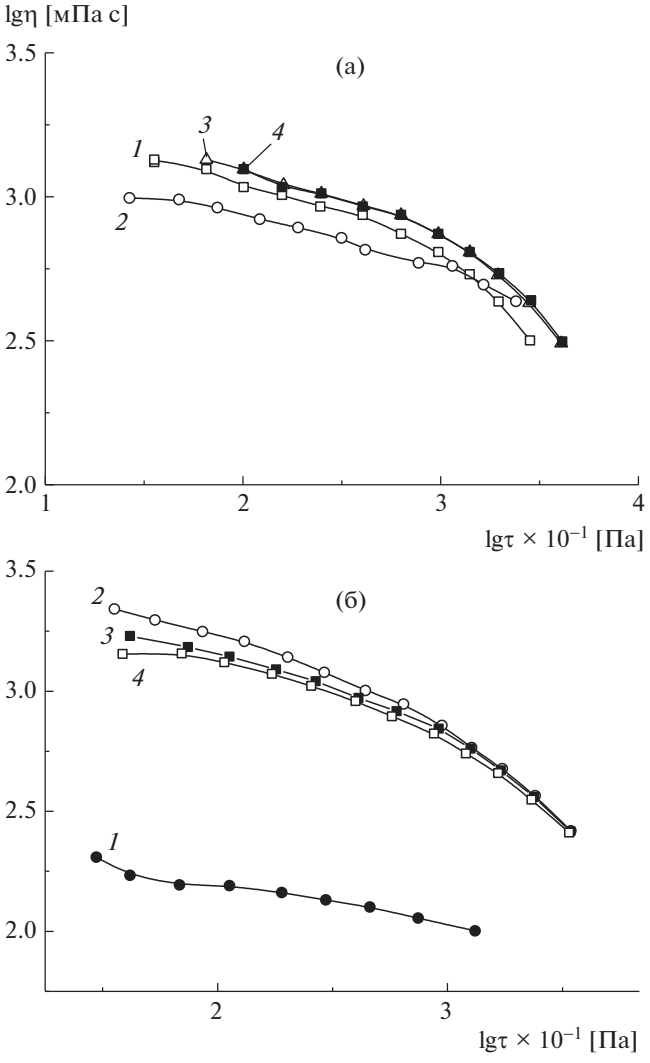


Рис. 1. Кривые течения (*1*) 3%-ных растворов хитозана (а) и КМХ (б) с добавками ММТ (*2*–*4*) при 20°С. Здесь и на рис. 4–11 содержание добавок ММТ 2, 4 и 6 мас. % соответственно.

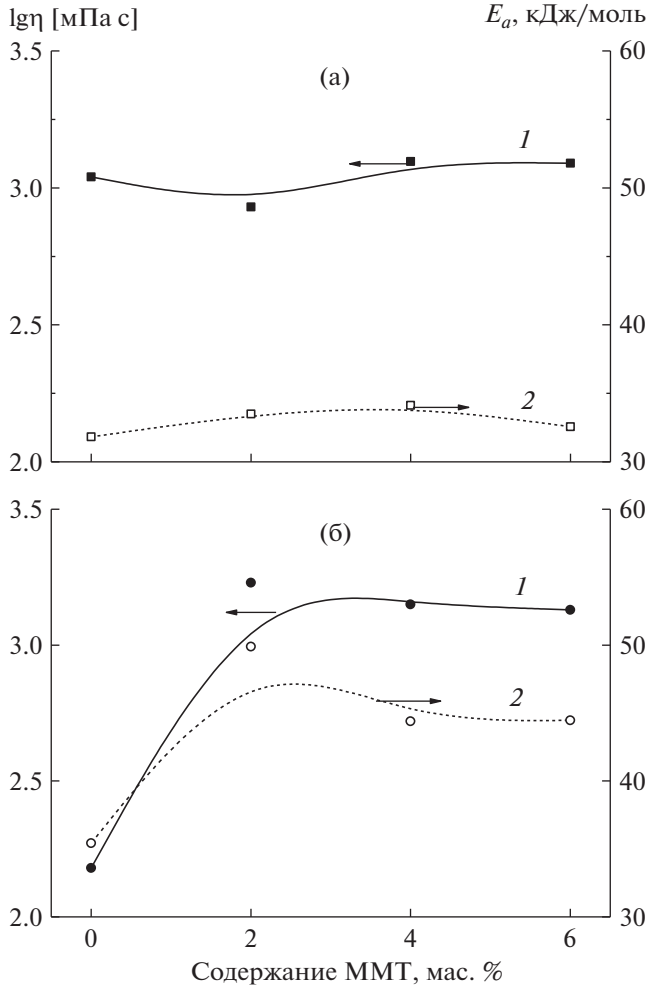


Рис. 2. Зависимости вязкости (*1*) при lgτ 2.0 и E_a (*2*) от содержания ММТ в растворах хитозана (а) и КМХ (б).

причинами. С одной стороны, в процессе синтеза КМХ происходит деструкция макромолекул хитозана, т.е. молекулярная масса эфира хитозана меньше, что, в свою очередь, должно отразиться на вязкости растворов одинаковой концентрации [25]. С другой стороны, термодинамическое сродство полимера с растворителем в уксуснокислом растворе хитозана и водном растворе к КМХ различно. Эти факторы объясняют различия в величине вязкости растворов двух полисахаридов. Ветвь структурной вязкости наблюдается для двух изученных систем при напряжении сдвига больше 320 Па × 10^{-1} (lgτ > 2.5). Форма кривых течения с ростом концентрации ММТ изменяется незначительно. Видно, что в растворах хитозана по мере увеличения количества ММТ прослеживается незначительный рост вязкости, тогда как в растворе КМХ наблюдается сильное увеличение вязкости при введении 2% ММТ и незначительное повышение вязкости при более высоких значениях концентрации минерального наполнителя.

На основании температурных зависимостей вязкости систем (в интервале от 20 до 40°С) были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения растворов E_a, которая отражает прочность их структуры (рис. 2).

Видно, что что при введении ММТ в уксуснокислый водный раствор хитозана вязкость вначале немного снижается (2% ММТ), а при бóльшем содержании наполнителя происходит незначительное ее повышение. В целом, прослеживается тенденция небольшого повышения вязкости растворов смесей, и прочность структуры растворов (E_a) изменяется незначительно. Подобную кар-

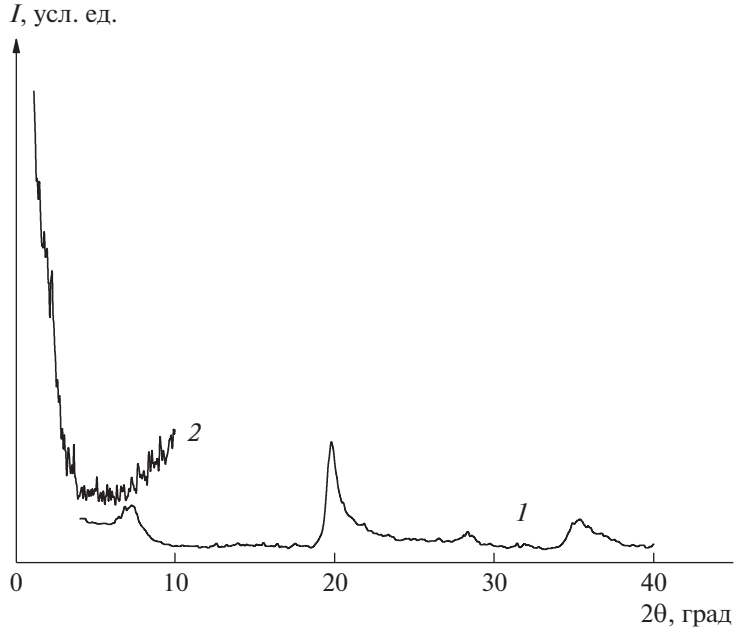


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы ММТ (*1*) и суспензии ММТ в воде (*2*).

тину (снижение вязкости в области малых добавок ММТ) можно было наблюдать для растворов КМЦ в воде [24], целлюлозы в смешанном растворителе *N*-метилморфолин-*N*-оксиде с ДМФА [26] и хитозана с ММТ [16]. Снижение вязкости в области малых добавок ММТ может быть вызвано рядом причин: адсорбцией определенной доли макромолекул полисахарида на поверхности наночастиц, что приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе и нарушению структуры пространственной системы водородных связей, характерной для концентрированного раствора полимера [16]. Здесь необходимо учитывать, что в потоке (при течении) смеси раствора (расплава) с наночастицами может происходить специфическое текстурирование системы и формирование регулярной морфологии раствора [11].

Другая картина вырисовывается для водных растворов КМХ с добавками ММТ (рис. 2б). Введение небольшого количества ММТ (2 мас. %) приводит к резкому повышению вязкости и теплоты активации вязкого течения E_a, что обусловлено увеличением концентрации минерального наполнителя и возможным усилением взаимодействий между функциональными группами поверхности нанопластин и макромолекул КМХ, которые в отличие от хитозана содержат еще и карбоксиметильные группы. Различия в вязкости смесей хитозана и КМХ с ММТ также могут быть связаны и с разными механизмами растворения: хитозан растворяли в уксуснокислом водном растворе, а карбоксиметилхитозан – в воде. Кроме того, могут быть разными и механизмы взаимодействия двух систем растворителей с поверхностью нанопластин минерального наполнителя.

Из исследованных растворов методом сухого формования получены пленки и изучена их структурная организация с помощью метода рентгеновской дифракции. Наночастицы ММТ в исходном состоянии представляют собой микрочастицы, содержащие пакеты алюмосиликатных слоев частиц, расстояние между которыми d = = 1.25 нм. На рентгенодифрактограмме ММТ это расстояние отражает рефлекс плоскости [001] при угле 2θ ~ 7.5° (рис. 3, кривая *1*). Известно, что в воде наночастицы ММТ после их выдерживания, механического перемешивания и обработки ультразвуком находятся в эксфолиированном состоянии, и это проявляется в том, что рефлекс плоскости [001] сдвигается в сторону углов меньше 1° (рис. 3, кривая *2*) [24].

На рентгенодифрактограмме хитозана (рис. 4) видны рефлексы при углах 2θ = 8.3° и 22.5°, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [27]. При введении ММТ в матрицу хитозана не наблюдается рефлекса ММТ при угле 2θ ~ 7.5°. Отметим, что при содержании ММТ 6% (рис. 4а, кривая *4*) появляется рефлекс ММТ при угле 2θ ~ 19.8°. В области малых углов (рис. 4б) рефлекса плоскости [001] для ММТ не видно, это указывает на то, что нанопластины ММТ в матрице хитозана пребывают в эксфолиированной форме.

В случае КМХ с добавками ММТ (рис. 5) прослеживается аналогичная картина: рефлекса

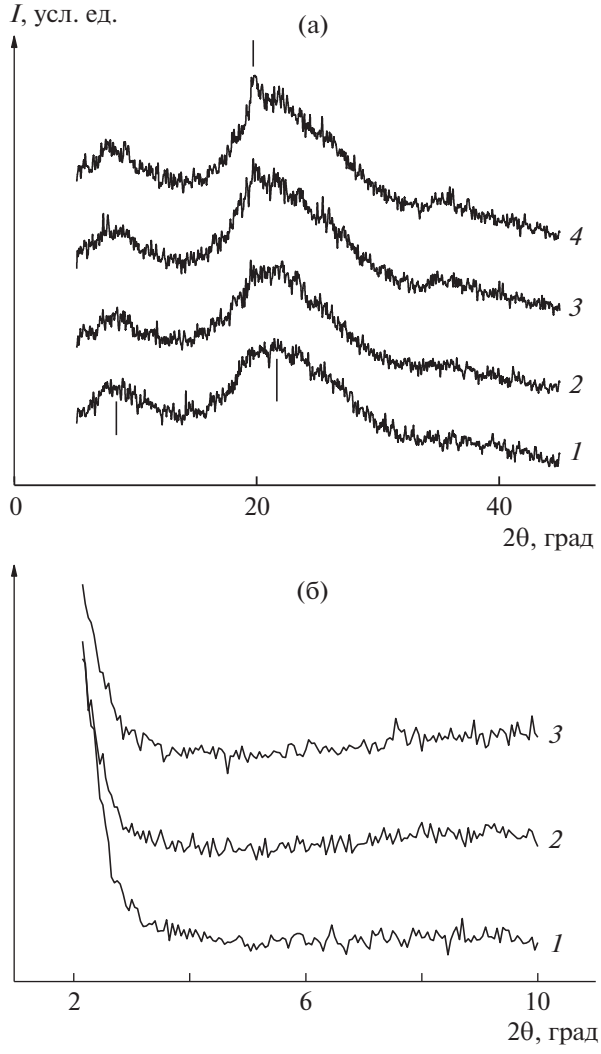


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок хитозана (*1*) и смесей хитозана с ММТ (*2–4*) в области широких (а) и малых (б) углов.

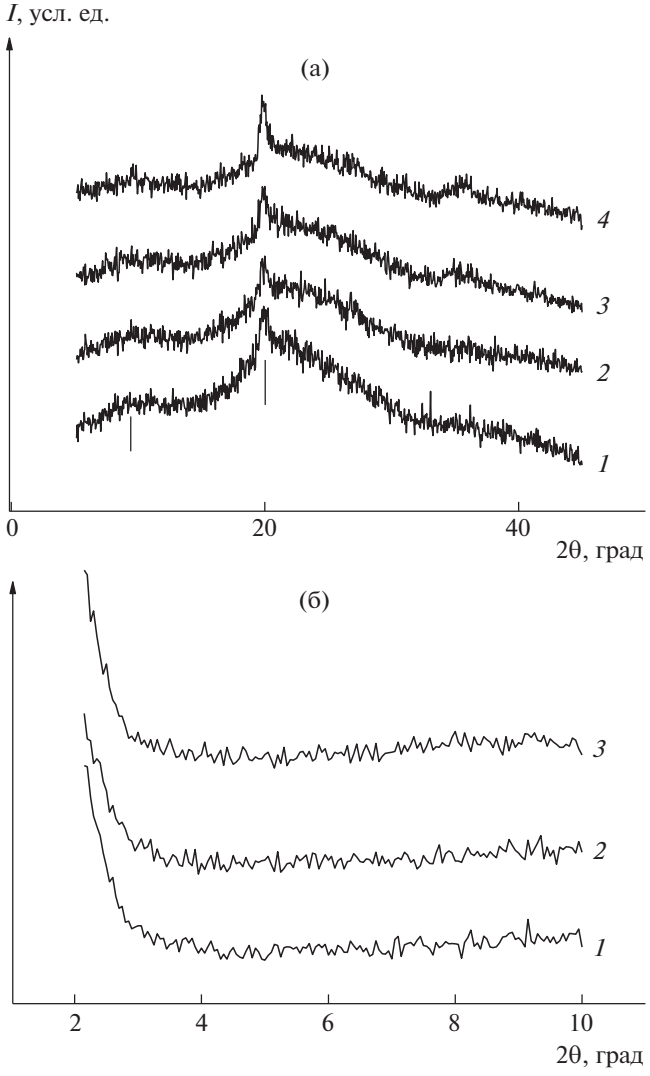


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы пленок КМХ (*1*) и смесей КМХ с ММТ (*2–4*) в области широких (а) и малых (б) углов.

плоскости [001] для ММТ при угле 2θ ~ 7.5° в композиционных пленках в области широких и малых (до 1°) не видно, т.е., как и в случае с хитозаном, нанопластины пребывают в эксфолиированной форме.

С целью выяснения механизма взаимодействия макромолекул хитозана и КМХ с ММТ были измерены ИК-спектры пленок хитозана в солевой форме и КМХ (карбоксильные группы находятся в солевой форме, т.е. COONa). В ИК-спектре исходного ММТ (слоистая структура) имеется полоса поглощения групп Si–O при 990 $см^{-1}$ [28] (рис. 6). В ИК-спектре геля ММТ в воде (наночастицы ММТ находятся в эксфолиированном состоянии по данным рентгеноструктурного анализа) прослеживаются полосы поглощения групп Si–O при 1035 и 1016 $см^{-1}$. Сдвиг полос поглощения обусловлен изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства и уменьшением энергии взаимодействия между группами Si–O из-за их сольватации молекулами воды и перехода нанопластин в эксфолиированное состояние [16, 27].

В ИК-спектре хитозана (рис. 7) в солевой форме наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: широкая полоса 3500–3100 $см^{-1}$ (первичные и вторичные OH-группы), 3350 и 3282 $см^{-1}$ (протонированные группы NH_3^+), 3282 $см^{-1}$ (группы NH вторичного амида, связанные водородными связями), 1647 $см^{-1}$ (CO-группы амид I), 1320 $см^{-1}$ (амид III). Широкая полоса с максимумом 1560 $см^{-1}$ имеет сложный характер

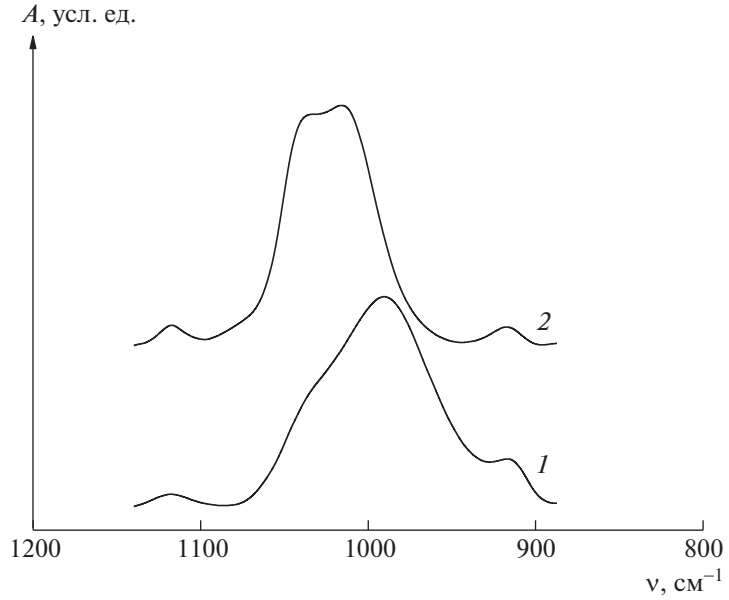


Рис. 6. ИК-спектры исходного ММТ (*1*) и суспензии ММТ в воде (*2*) (наночастицы в эксфолиированном состоянии); *A* – абсорбция.

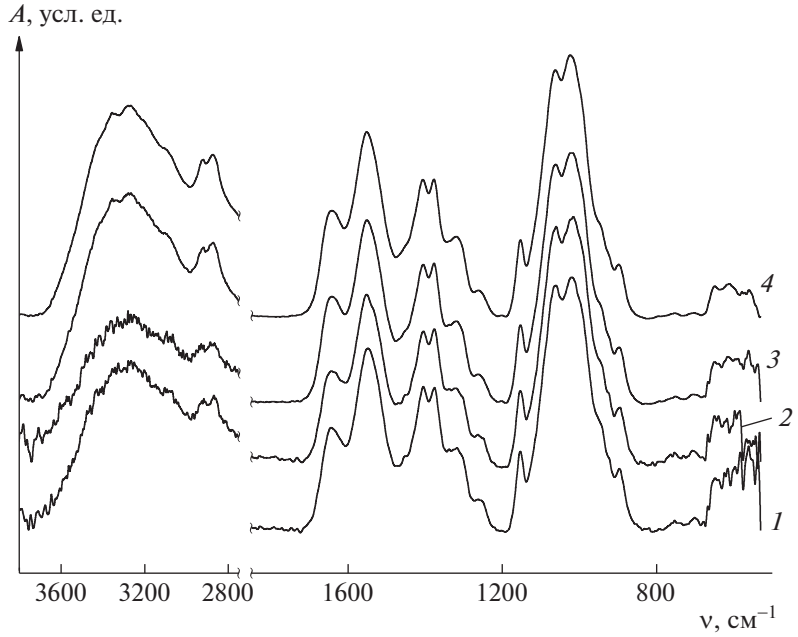


Рис. 7. ИК-спектры хитозана в солевой форме (*1*) и с добавками ММТ (*2–4*).

и представляет собой наложение трех полос поглощения: 1550–1560 см$^{-1}$ (амид II), 1560–1530 см$^{-1}$ (протонированные группы NH_3^+) и 1590–1550 см$^{-1}$ групп COO^- (ацетатные противоионы). Детальное отнесение перечисленных полос поглощения рассмотрено в работе [29]. По мере увеличения количества ММТ в композиционных пленках более четко прослеживаются полосы поглощения при 3350 и 3280 см$^{-1}$, относящиеся к аминогруппам хитозана. Разделить перечисленные полосы поглощения в области 1600–1550 см$^{-1}$ весьма затруднительно, и в настоящей

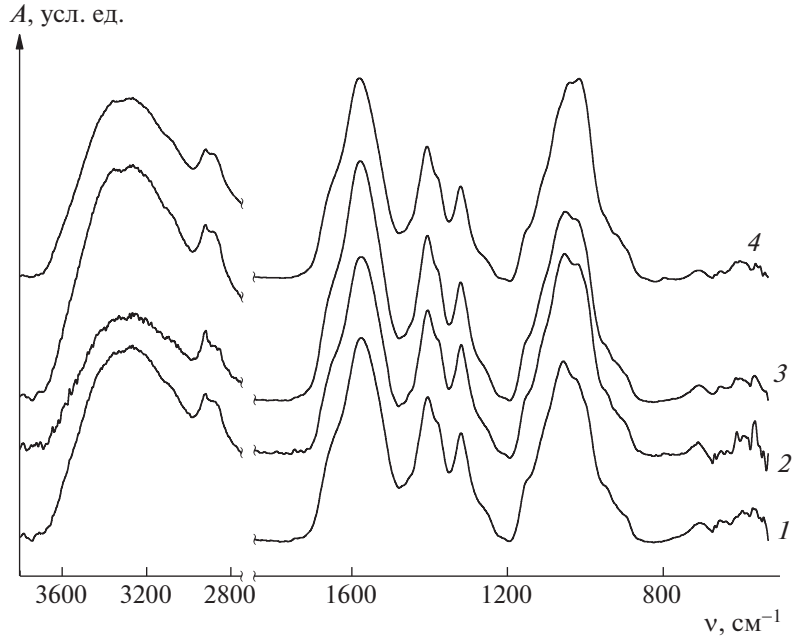


Рис. 8. ИК-спектры КМХ (*1*) и с добавками ММТ (*2–4*).

работе такой задачи не стояло, но их наличие следует учитывать при дальнейшей интерпретации экспериментальных результатов.

В ИК-спектре КМХ прослеживаются характерные полосы поглощения хитозана в форме основания (синтез КМХ проведен в щелочной среде) и наблюдается интенсивная полоса ионизированных групп COO^- при 1410 $см^{-1}$ (рис. 8) [24]. Полоса поглощения в области 1600 $см^{-1}$ не проявляется в виду наложения полос поглощения ионизированных карбоксильных групп и групп NH_2 хитозана в основной форме [29].

В связи с тем, что полосы поглощения групп Si–O в области 950–1060 $см^{-1}$ перекрываются широкой и интенсивной полосой поглощения хитозана и КМХ, были представлены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектров композиционных пленок спектров хитозана и КМХ (рис. 9). Методика получения спектров вычитания описана в работах [24, 29]. Так, в изученном диапазоне концентрации в пленке хитозана в солевой форме с ростом концентрации ММТ прослеживается увеличение интенсивности полосы поглощения при 1035 $см^{-1}$, характерной для эксфолиированного состояния наночастиц ММТ (рис. 9а). В случае КМХ наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при 1016 и 1035 $см^{-1}$, указывающие на различия в механизмах взаимодействия функциональных групп двух полисахаридов с поверхностью нанопластин ММТ. Можно полагать, что с группами на поверхности нанопластин в случае КМХ взаимодействуют и карбоксильные группы COO^-, которые вносят свой вклад в изменение вязкости растворов КМХ и структуры полученных пленок.

Монтмориллонит – это природный слоистый алюмосиликат, принадлежащий к группе смектитов. Его структурная формула может быть представлена как $Na_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$. В зависимости от места происхождения (добычи) строение пакетов наночастиц и их состав могут отличаться, но в большинстве наноглин присутствуют ионы натрия, калия, кальция, магния, железа и алюминия, а также кремний и кислород [30], которые могут быть причиной изменения термостойкости полисахаридов. В работе [31] изучена термостойкость композитов хитозана с гидрофильными наночастицами ММТ (ММТ–Na) и с гидрофобизованной поверхностью (Cloisite 30B).

Показано, что при введении гидрофильных наночастиц ММТ наблюдается увеличение температуры плавления и температуры начала разложения композитов. В случае введения гидрофобизованных наночастиц (Cloisite 30B) такого изменения термостойкости нанокомпозитов не происходило. Авторы других работ, исследовавшие методом ТГА термостойкость пленок хитозана с ММТ в солевой форме (получены из уксуснокислых водных растворов) и в форме основания, показали, что с увеличением доли

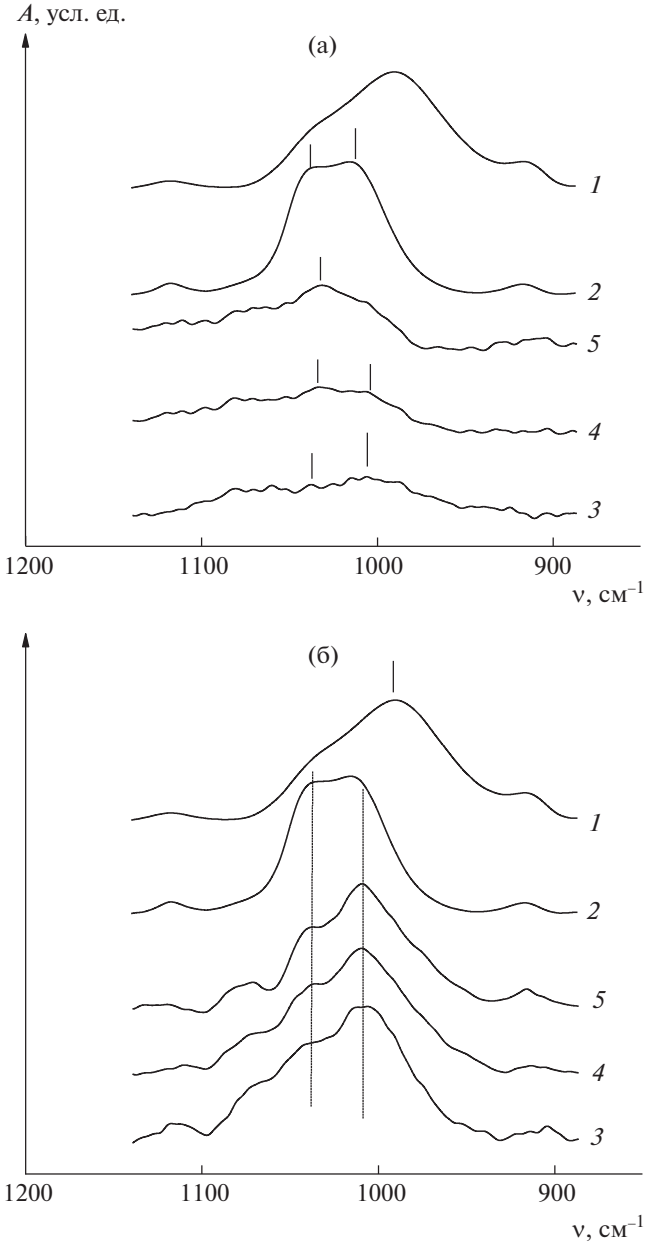


Рис. 9. ИК-спектры ММТ (*1*), суспензии ММТ в воде (*2*), разностные спектры композиционных пленок хитозана в солевой форме (а) и КМХ (б) с добавками ММТ (*3*–*5*).

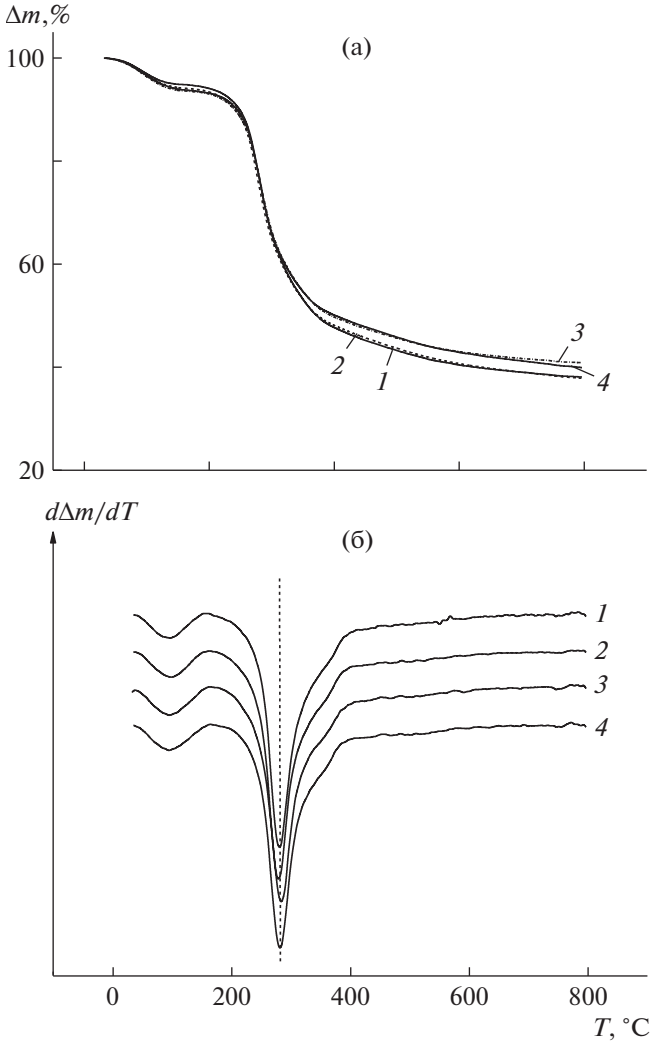


Рис. 10. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок хитозана (*1*) и смесей хитозана с добавками ММТ (*2*–*4*).

наночастиц термостойкость пленок возрастает [15]. Повышение температуры разложения композитов хитозана с наночастицами ММТ с ростом концентрации наполнителя представлено и в работе [32]. К противоположному выводу пришли авторы работы [33], в которой заявлено, что введение наночастиц ММТ в матрицу хитозана не приводит к существенному изменению термостойкости систем. Противоречия о термостабильности в указанных работах обусловили изучение термостойкости композитов на основе хитозана и КМХ с добавками ММТ.

Исследована термостойкость композиционных пленок методом ТГА (рис. 10, 11; табл. 1). Коксовый остаток хитозана и КМХ практически не изменился. Введение наночастиц ММТ в пленки мало отразилось на величинах коксового остатка, хотя ожидалось большего увеличения. Температура максимальной скорости деструкции $T_{макс}$ хитозана и КМХ была зафиксирована при 281 и 283°C, что хорошо согласуется с литературными данными [34, 35]. Отметим, что существенного сдвига значений $T_{макс}$ с введением наполнителя в матрицы изученных полисахаридов также не наблюдается. Можно полагать, что введение

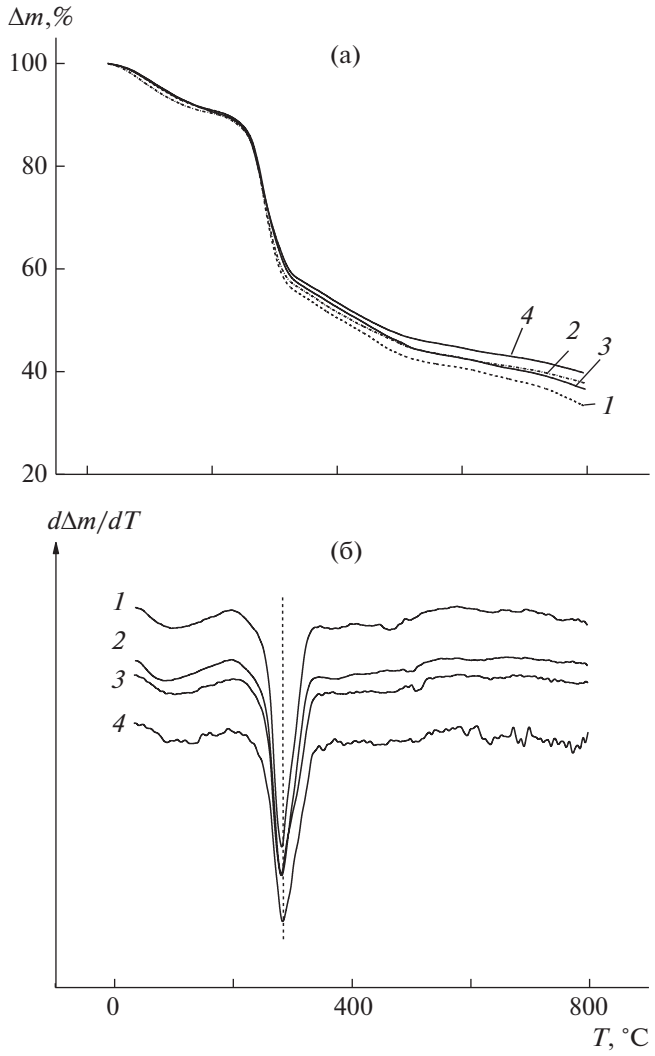


Рис. 11. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок КМХ (*1*) и смесей хитозана с добавками ММТ (*2–4*).

наночастиц ММТ приводит к дополнительному разложению продуктов деструкции хитозана и КМХ, вследствие чего нивелируется увеличение коксового остатка с ростом доли ММТ.

Таким образом, изучены реологические свойства 3% растворов хитозана в уксуснокислом водном растворе и растворов КМХ в воде с добавками наночастиц ММТ.

Для растворов хитозана можно видеть небольшое повышение вязкости при введении в них до 6% наночастиц ММТ. В растворах КМХ введение наночастиц ММТ сопровождается существенным повышением вязкости. Различия в изменении вязкости растворов смесей хитозана и КМХ с добавками ММТ объясняются наличием разных функциональных групп в макромолекулах двух полисахаридов, которые взаимодействуют с поверхностью нанопластин, а также возможным различием в механизмах взаимодействия двух типов растворителей (вода и водный раствор уксусной кислоты) с поверхностью нанопластин ММТ.

Установлено, что в изученных композиционных пленках наночастицы монтмориллонита находятся в эксфолиированной форме.

Данные ИК-фурье-спектроскопии показали взаимодействие функциональных групп хитозана и КМХ с группами на поверхности нанопластин ММТ. Различия во взаимодействии макромолекул двух полисахаридов связаны с наличием в КМХ ионизированных карбоксильных групп.

Результаты изучения термостойкости композиционных пленок продемонстрировали близкие характеристики изученных пленок хитозана и КМХ с добавками наночастиц ММТ. Введение наночастиц ММТ не привело к существенному изменению термостойкости изученных пленок.

Таблица 1. Остаточная масса, температура потери 5 и 10% массы пленок, а также температура максимальной скорости деструкции $T_{макс}$ по данным ТГА

Образец	Остаточная масса, % (при 800°С)	Температура потери 5% массы τ_5, °С	Температура потери 10% массы τ_{10}, °С	$T_{макс}$, °С
Хитозан	38.10	250	265	281
Хитозан + 2% ММТ	37.83	246	263	279
Хитозан + 4% ММТ	40.90	250	266	283
Хитозан + 6% ММТ	39.95	250	266	282
КМХ	33.20	258	271	282
КМХ + 2% ММТ	37.68	257	271	282
КМХ + 4% ММТ	36.52	259	272	280
КМХ + 6% ММТ	39.90	260	272	283

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bogdanova O.I., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 629.
2. *Zare Y.* // Waste Management. 2013. V. 33. № 3. P. 598.
3. *Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 453. № 2. P. 75.
4. *Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V.* // Trends Food Sci. Technol. 2007. V. 18. № 2. P. 84.
5. *Azeredo H.M.C.* // Food Res. Int. 2009. V. 42. № 9. P. 1240.
6. *Pereira P.H.F., Rosa M.F., Cioffi M.O.H., Benini K.C.C.C., Milanese A.C., Voorwald H.J.C., Mulinari D.R.* // Polimeros. 2015. V. 25. № 1. P. 9.
7. *Chandrasekaran M., Kim K.D., Chun S.C.* // Processes. 2020. V. 8. P. 1173.
8. *Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 417.
9. *Prasher P., Sharma M., Mehta M., Satija S., Aljabali A.A., Tambuwala M.M., Anand K., Sharma N., Dureja H., Jha N.K., Gupta G., Gulati M., Singh S.K., Chellappan D.K., Paudel K.R., Hansbro P.M., Dua K.* // Coll. Int. Sci. Commun. 2021. V. 42. P. 100418.
10. *Kostag M., El Seoud O.A.* // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2021. V. 2. P. 100079.
11. *Kulichihin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Plate N.A., Picken S.J.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 11–12. P. 1303.
12. *Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3774.
13. *Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E.* // Appl. Clay Sci. 2005. V. 28. № 1–4. Spec. Iss. P. 199.
14. *Gunister E., Pestreli D., Unlu C.H., Atici O., Gungor N.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. № 3. P. 358.
15. *Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 123.
16. *Petrova V.A., Nud'ga L.A., Bochek A.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Elokhovskii V.Yu., Dobrovol'skaya I.P.* // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 3. P. 224.
17. *Romero R.B., Leite C.A.P., Goncalves M.C.* // Polymer. 2009. V. 50. № 1. P. 161.
18. *Chung Y.C., Tsai C.F., Li C.F.* // Fisheries Sci. 2006. P. 1096.
19. *Patel N.K., Sinha V.K.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2009. V. 58. № 11. P. 548.
20. *Kittur F.S., Prashanth K.V.H., Sankar K.U., Tharanathan R.N.* // Carbohydr. Polym. 2002. V. 49. № 2. P. 185.
21. *Chen X.-G., Park H.-J.* // Carbohydr. Polym. 2003. V. 53. № 4. P. 355.
22. *Jimtaisong A., Saewan N.* // Int. J. Cosmetic Sci. 2014. V. 36. № 1. P. 12.
23. *Qiu H., Yu J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 1. P. 118.
24. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Abalov I.V., Brusilovskaya N.G., Osovskaya I.I.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 12. P. 1167.
25. *Bochek A.M., Shevchuk I.L.* // Fibre Chem. 2018. V. 50. № 3. P. 193.
26. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Abalov I.V.* // Rus. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 7. P. 1261.
27. *Yen M.-T., Yang J.-H., Mau J.-L.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 75. № 1. P. 15.
28. *Amarasinghe P.M., Katti K.S., Katti D.R.* // J. Coll. Int. Sci. 2009. V. 337. № 1. P. 97.
29. *Afanas'eva N.V., Petrova V.A., Vlasova E.N., Gladchenko S.V., Khayrullin A.R., Volchek B.Z., Bochek A.M.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 738.
30. *Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R.* // J. Nanosci. Nanotechn. 2005. V. 5. № 10. P. 1574.
31. *Xu Y., Ren X., Hanna M.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 4. P. 1684.
32. *Han Y.-S., Lee S.-H., Choi K.H., Park I.* // J. Phys. Chem. Sol. 2010. V. 71. № 1. P. 464.
33. *Casariego A., Souza B.W.S., Cerqueira M.A., Teixeira J.A., Cruz L., Diaz R., Vicente A.A.* // Food Hydrocoll. 2009. V. 23. P. 1895.
34. *Mourya V.K., Inamdar N.N., Tiwari A.* // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 11.
35. *Katugampola P., Winstead C., Adeleke A.* // Int. J. Pharmaceut. Sci. Invention. 2014. V. 3. № 5. P. 42.