

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 4, серия А, 2021

РАСТВОРЫ

Реологические свойства жидкокристаллических растворов производных целлюлозы

С. А. Вишнев, Е. В. Русинова, А. С. Абу Салех

243

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Нетканые материалы на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксипропирата) с комплексом хлорид олова—порфирин, полученных электроформованием

*С. Г. Карпова, А. А. Ольхов, А. Л. Жулькина,
А. А. Попов, А. Л. Иорданский*

249

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтез, термочувствительное поведение и каталитические свойства амфифильных диблок-сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола

*А. И. Барабанова, И. В. Благодатских, О. В. Вышиванная,
А. В. Муранов, А. С. Перегудов, А. Р. Хохлов*

263

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование локальной динамики межмолекулярных взаимодействий в бутадиен-нитрильных сополимерах с карбоксильными и гидроксильными группами

М. Е. Соловьев, А. Б. Раухваргер, В. И. Иржак

283

УДК 541.64:532.135:547.458.81

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2021 г. С. А. Вшивков^{а,*}, Е. В. Русинова^а, А. С. Абу Салех^а

^а Уральский федеральный университет
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 10.02.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Изучены реологические свойства и жидкокристаллические переходы растворов простых эфиров целлюлозы. Концентрационные зависимости энthalпии активации вязкого течения описываются кривыми с экстремумами (максимумами и минимумами), вызванными жидкокристаллическими переходами. Эти зависимости сопоставлены с фазовыми диаграммами изученных систем.

DOI: 10.31857/S2308112021040088

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1–8]. Высокая способность этих соединений к самоорганизации представляет значительный интерес для разработки новых материалов. Для макромолекул целлюлозы и ее производных характерна жесткая спиральная конформация; они способны упорядочиваться и образовывать жидкие кристаллы холестерического типа в концентрированных растворах [1, 4].

Растворы жесткоцепных полимеров имеют особую концентрационную зависимость вязкости, которая описывается кривой с резким максимумом. Впервые это было показано J. Hermans [9] для растворов ПБГ в ДМФА, J. T. Yang [10] для растворов ПБГ в *m*-крезоле, E. Iizuka [11] для полиалкилглутаматов. Позднее такая зависимость была обнаружена для растворов других полимеров [12–15]. Концентрация, отвечающая максимуму кривой, соответствует началу образования анизотропной фазы, что приводит к снижению вязкости за счет присутствия в системе легко ориентирующихся при течении макромолекул. С. Robinson [16] предположил, что понижение вязкости вызвано послойным течением анизотропных растворов. Минимум вязкости обусловлен завершением образования жидкокристаллической фазы по всему объему раствора. Дальнейшее повышение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости, вызванному усилением межмолекулярного взаимодействия. Аналогичные закономерности были получены для растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ)—полиэтиленгликоль, ГПЦ—вода, ГПЦ—диметилсульфоксид

[17] и нанокompозитов на основе гидроксипропилцеллюлозы [18]. Таким образом, увеличение вязкости с ростом концентрации полимера является типичным для однофазных (изотропных или анизотропных) растворов, в то время как вязкость уменьшается с повышением концентрации полимера в двухфазной области, где сосуществуют изотропная и жидкокристаллическая фазы.

Известно [19, 20], что вязкость связана с энthalпией активации вязкого течения ΔH уравнением

$$\eta = A \exp(\Delta H/RT), \quad (1)$$

где A — постоянная величина, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Из уравнения (1) следует, что появление максимума на концентрационной зависимости вязкости может быть связано с резким изменением энthalпии активации вязкого течения. Данные о концентрационной зависимости ΔH для растворов жесткоцепных полимеров в изотропной и анизотропной областях практически отсутствуют [15].

Цель настоящей работы — определение концентрационной зависимости энthalпии активации вязкого течения для систем эфир целлюлозы—растворитель и сопоставление полученных данных с фазовыми диаграммами этих систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили со следующими образцами: ГПЦ (“Acros Organics”, Бельгия) с $M_w = 1 \times 10^5$ и молярным замещением 3.2, этилцеллюлоза (“Acros Organics”, Бельгия) с $M_n = 4.7 \times 10^4$ и степенью замещения 2.6, цианоэтилцеллюлоза

Таблица 1. Значения ΔH растворителей при 298 К

Растворитель	ΔH , кДж/моль	Литература
Этанол	13.1	[32]
Вода	16.0	[33]
ДМСО	10.8	[35]
ДМАА	12.6	[35]

с $M_w = 9 \times 10^4$ и степенью замещения 2.6, метилгидроксиэтилцеллюлоза (6000R) (“Hercules Cultimate”, Aquilon) с $M_n = 1 \times 10^6$ и степенью замещения 1.8 ($-\text{OCH}_3$) и 0.3 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Цианоэтилцеллюлозу готовили по следующей методике: хлопчатобумажный линтер обрабатывали 18%-ным раствором NaOH при 20°C в течение 2 ч, отжимали, добиваясь 3–4-кратного увеличения массы образца, и разрыхляли. Полученный продукт обрабатывали при перемешивании акрилонитрилом (20 молей на звено глюкозы) при 35°C в течение 3 ч. Реакционную массу охлаждали до 5°C, разбавляли ацетоном, нейтрализовали 15%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты, повторно промывали водой и экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета в течение 10 ч. Полученный сложный эфир сушили в вакууме при 50°C. Молярное замещение ГПЦ и степень замещения этилцеллюлозы и метилгидроксиэтилцеллюлозы рассчитывали по данным элементного анализа. Значение степени замещения цианоэтилцеллюлозы оценивали по азоту, определенному методом Кьельдаля. В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид, диметилацетамид, этанол и дистиллированную воду. Чистоту растворителей оценивали по их показателям преломления [21]. Растворы готовили в течение нескольких недель при 330–350 К.

Фазовое состояние раствора изучали с помощью поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51 и поляризационной фотоэлектрической установки [22]. Ампулу с раствором помещали в зазор между скрещенными поляризатором и анализатором и охлаждали с помощью термостатирующей рубашки. Поляризованный свет He-Ne лазера пропускали через поляризатор и анализатор в направлении, перпендикулярном ампуле. Когда раствор был прозрачным (изотропным), интенсивность проходящего света была равна нулю. Когда система становилась мутной при изменении температуры или повышении концентрации раствора, интенсивность проходящего поляризованного света увеличивалась. Это свидетельствовало о формировании анизотропной фазы. Температуру, при которой появлялась опалесценция, принимали за температуру фазового перехода. Скорость охлаждения растворов составляла 0.2 град/мин. Вязкость растворов исследовали с использованием реометра “Rheotest RN 4.1”,

снабженного коаксиальным цилиндрическим рабочим блоком.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые диаграммы систем эфир целлюлозы–растворитель (рис. 1) были построены ранее и рассмотрены в работах [4, 13–15]. Пограничные кривые отделяют изотропные области от анизотропных. Влияние молекулярной массы полимера и химического строения компонентов на фазовые переходы подробно проанализировано в работе [4].

На рис. 2 приведены микрофотографии растворов ГПЦ в этаноле и ДМСО. Радужная окраска свидетельствует об анизотропном фазовом состоянии растворов. Аналогичные данные получены для других изученных систем.

Типичные зависимости вязкости водных растворов метилгидроксиэтилцеллюлозы от скорости сдвига при разной температуре представлены на рис. 3. Кривые имеют неньютоновский характер, вызванный разрушением исходной структуры раствора полимера и ориентацией молекул в потоке, что приводит к снижению вязкости. При повышении температуры вязкость уменьшается. Такие зависимости были обнаружены для растворов всех изученных полимеров. Аналогичные результаты известны для систем Na-карбоксиметилцеллюлоза–вода [24], ГПЦ–этанол, ГПЦ–диметилсульфоксид [25], ГПЦ–этиленгликоль, этилцеллюлоза–ДМФА [26, 27], ГПЦ–*m*-крезол [28], цианоэтилцеллюлоза–ДМФА, цианоэтилцеллюлоза–ДМАА, ГПЦ–ДМФА [15], диацетатцеллюлоза–трифторуксусная кислота [29], цианоэтилцеллюлоза–ДМФА [30], ГПЦ–уксусная кислота [31].

Приведенные данные использовали для расчета энтальпии активации вязкого потока. Для этой цели выбраны значения вязкости при низкой скорости сдвига (2 с^{-1}), поскольку в работах [9, 10, 12] было показано, что концентрационная зависимость вязкости, определяемая при низкой скорости сдвига, является типичной для анизотропных растворов.

Зависимость вязкости от обратной температуры $1/T$ для водных растворов метилгидроксиэтилцеллюлозы при разной концентрации полимера представлена на рис. 4.

Экспериментальные [32, 33] и рассчитанные по уравнению $\Delta H \approx \Delta H^*/4$ [19] значения энтальпии активации вязкого течения растворителей приведены в табл. 1 (ΔH^* – энтальпия испарения растворителя [34]).

Концентрационные зависимости энтальпии активации вязкого течения изученных систем показаны на рис. 5.

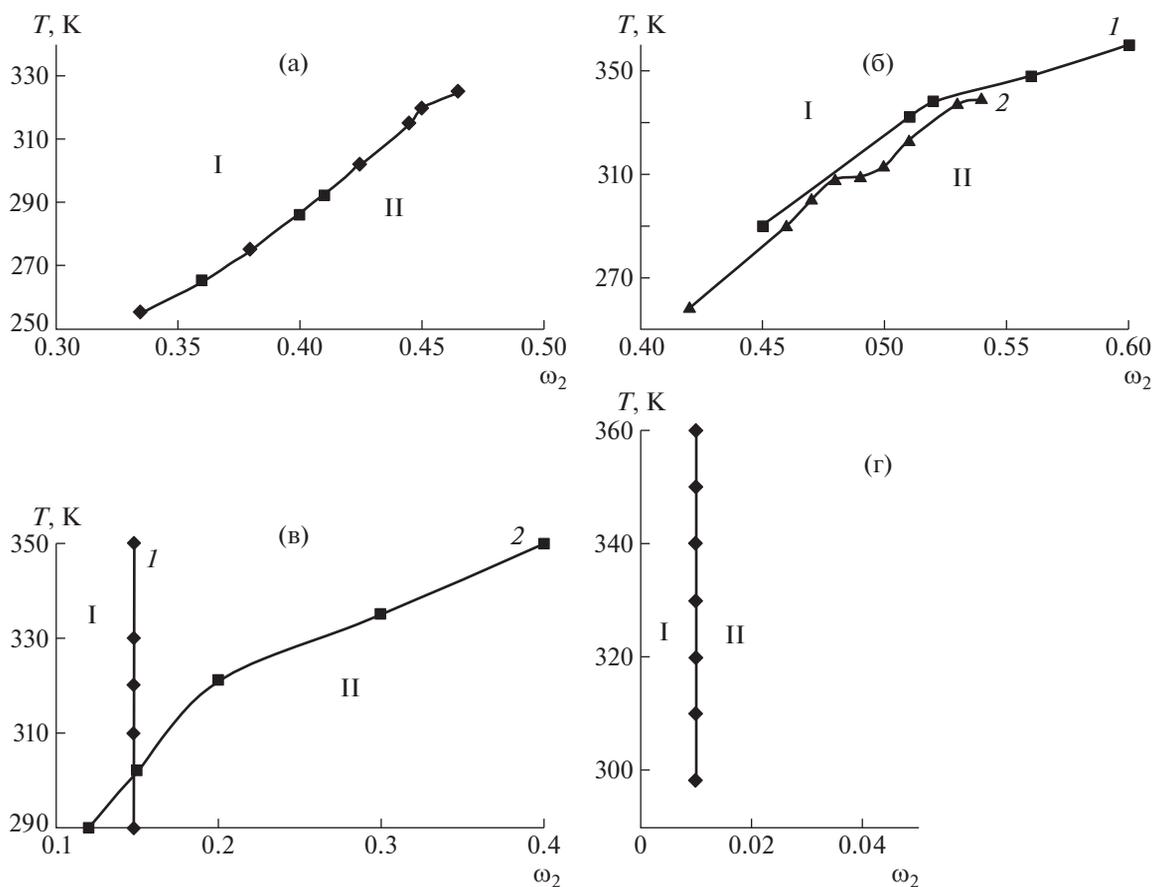


Рис. 1. Пограничные кривые систем цианоэтилцеллюлоза–ДМАА (а), ГПЦ–ДМСО (1) и ГПЦ–этанол (2) (б), этилцеллюлоза–этанол (1) и этилцеллюлоза–ДМАА (2) (в), метилгидроксиэтилцеллюлоза–вода (г). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. ω_2 – массовая доля полимера в растворе.

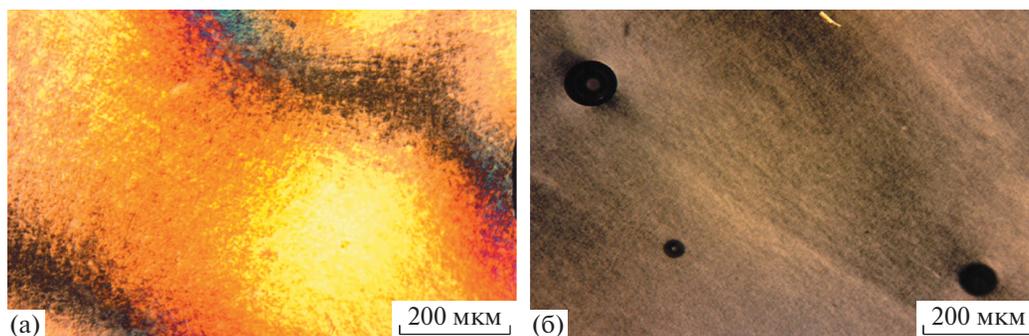


Рис. 2. Микрофотографии растворов ГПЦ в скрещенных поляридах: а – в этаноле $\omega_2 = 0.55$, б – в ДМСО $\omega_2 = 0.50$. Черные пятна отражают пузырьки воздуха. $T = 298$ К.

Зависимости концентрации энthalпии активации вязкого потока описаны кривыми с экстремумами (максимумами и минимумами), вызванными жидкокристаллическими переходами. Рассчитанные значения ΔH изотропных полимерных растворов коррелируют с аналогичными данными

для других полимерных систем [34]. Начальное увеличение энthalпии активации вязкого потока с повышением концентрации полимера свидетельствует о повышении взаимодействия между макромолекулами при приближении к области концентраций жидкокристаллических переходов

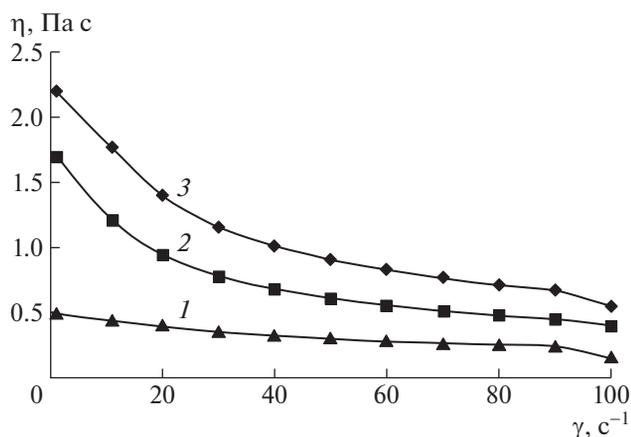


Рис. 3. Зависимость вязкости водного раствора метилгидроксиэтилцеллюлозы от скорости сдвига. $T = 338$ (1), 298 (2) и 288 К (3). $\omega_2 = 0.01$.

дов. Область уменьшения ΔH соответствует появлению анизотропной фазы (рис. 1). Это следует из сравнения с фазовыми диаграммами.

Необходимо отметить, что температура фазового перехода $T_{\text{ф}}$, определенная вискозиметрическим методом, соответствует фазовой инверсии, а не появлению первой капли новой фазы. По этой причине значения $T_{\text{ф}}$, полученные вискозиметрическим методом и методом точек помутнения, могут отличаться на несколько градусов. Разность в значениях $T_{\text{ф}}$ также может быть вызвана влиянием гидродинамического поля на фазовые переходы [13]. Результаты сопоставления концентрационной зависимости ΔH с фазовыми диаграммами при 298 К представлены в табл. 2. Обнаружено удовлетворительное совпадение

значений ω_2^* и ω_2^{**} , отвечающих максимуму на зависимости $\Delta H = f(\omega_2)$, и концентрация возникновения анизотропной фазы в растворе соответственно.

Таким образом, уменьшение ΔH вызвано изменением механизма течения: в изотропной фазе происходит течение неупорядоченных макромолекул, требующее большего напряжения сдвига, в анизотропной фазе макромолекулы образуют домены, которые легко ориентируются в направлении потока. Следовательно, уменьшение значения ΔH вызвано наличием ориентированных доменов в системе и послойным течением анизотропных растворов. Эта часть кривых соответствует сосуществованию двух фаз – изотропной и анизотропной. Появление жидкокристаллических доменов в растворах приводит к снижению ΔH в 1.5–2.0 раза. Минимумы на кривых соответствуют формированию однофазных анизотропных систем.

Аналогичные результаты были получены ранее [35] для системы ГПЦ–ДМСО. Обнаружено резкое падение энергии активации от 50 до 30 кДж/моль при переходе от изотропных растворов к жидкокристаллическим. Авторы связывают это явление с легкой ориентацией жидкокристаллических доменов в направлении потока.

Полученные результаты согласуются с данными о концентрационной зависимости размеров рассеивающих свет частиц в растворах эфиров целлюлозы [27, 36]. Эти зависимости имеют максимум. Концентрации растворов с максимальным размером частиц совпадают с концентрациями перехода от изотропного раствора к анизотропному. В изотропных растворах макромолекулы и их ассоциаты не ориентированы от-

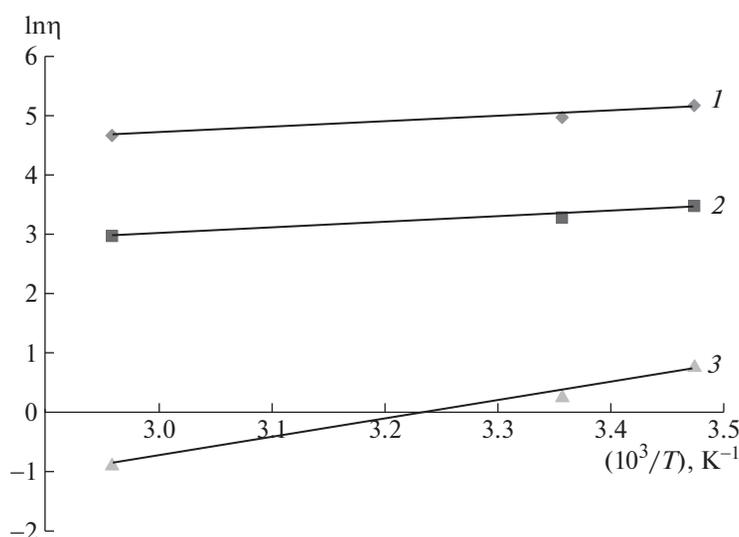


Рис. 4. Зависимость $\ln \eta$ от $1/T$ для системы метилгидроксиэтилцеллюлоза–вода. $\omega_2 = 0.05$ (1), 0.025 (2) и 0.01 (3).

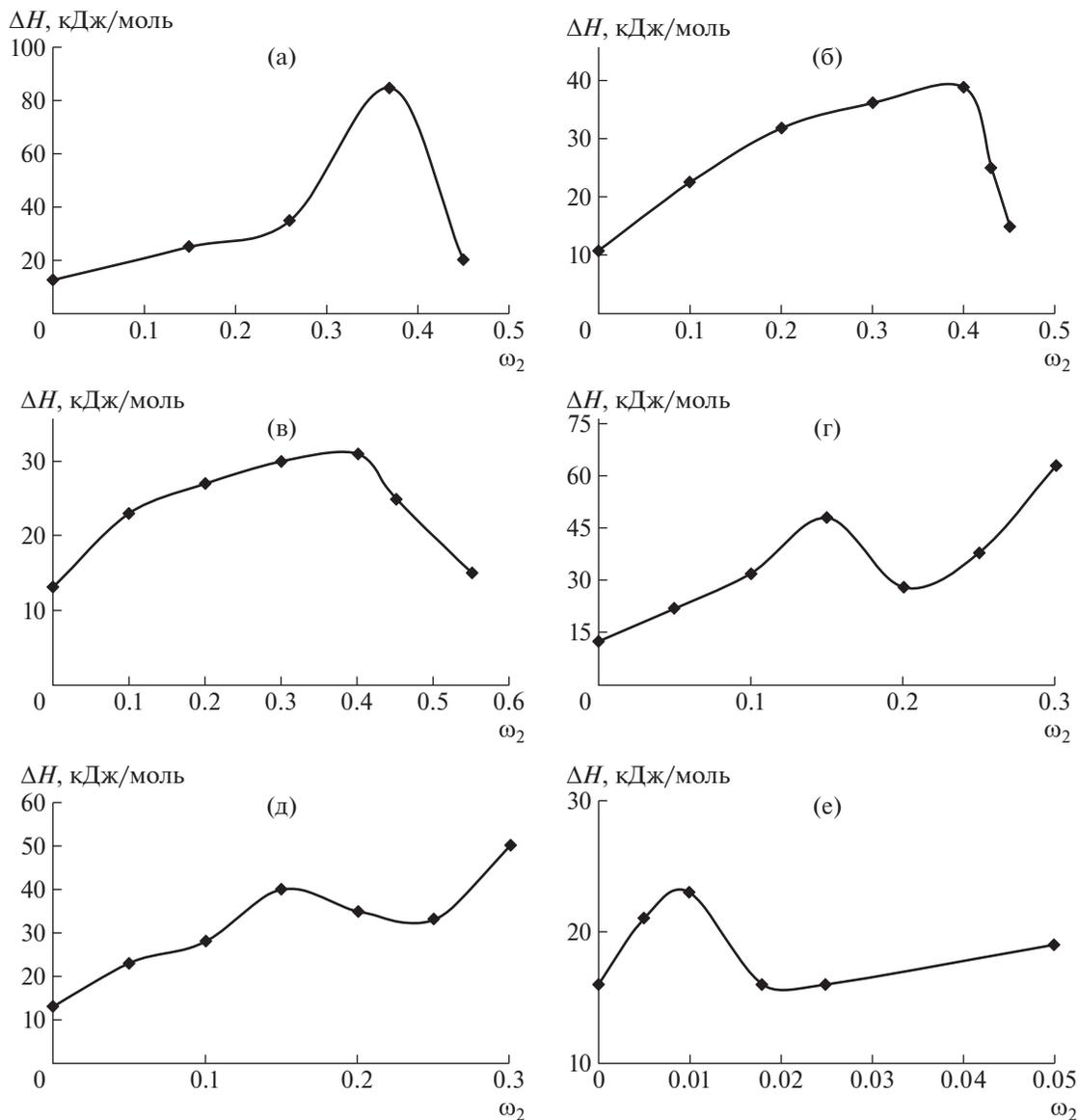


Рис. 5. Концентрационные зависимости ΔH для систем цианоэтилцеллюлоза–ДМАА (а), цианоэтилцеллюлоза–ДМСО (б), ГПЦ–этанол (в), этилцеллюлоза–ДМАА (г), (д) этилцеллюлоза–этанол и метилгидроксиэтилцеллюлоза–вода (е).

носительно друг друга. При повышении концентрации полимера они образуют более крупные частицы в результате усиления межцепного взаимодействия. Такие частицы не имеют плотной упаковки, т.е. они содержат большое количество растворителя. Во время перехода в ЖК-состояние с дальнейшим увеличением концентрации полимера дополнительная ориентация макромолекул и доменов друг относительно друга приводит к усилению межцепного взаимодействия, что приводит к выжиманию растворителя из частиц, что проявляется в уменьшении их размера. В связи с этим снижение вязкости в данной области

концентрации вызвано как более легкой ориентацией ЖК доменов, так и уменьшением их размеров.

Третья часть приведенных кривых (рис. 5г–5е) характеризует однофазные анизотропные растворы. При повышении концентрации полимера энтальпия активации вязкого потока увеличивается. Это вызвано дальнейшим усилением межцепного взаимодействия. Таким образом, концентрационная зависимость ΔH позволяет определить концентрационные границы двухфазной области, в которой сосуществуют изотропная и анизотропная фазы.

Таблица 2. Результаты сопоставления концентрационной зависимости ΔH с фазовыми диаграммами

Система	ω_2^*	ω_2^{**}
Цианоэтилцеллюлоза—ДМАА	0.37	0.42
ГПЦ—ДМСО	0.40	0.46
ГПЦ—этанол	0.40	0.47
Этилцеллюлоза—ДМАА	0.15	0.15
Метилгидроксиэтилцеллюлоза—вода	0.10	0.10
Этилцеллюлоза—этанол	0.15	0.15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реологические свойства и жидкокристаллические фазовые переходы систем: метилгидроксиэтилцеллюлоза—вода, гидроксипропилцеллюлоза—этанол, ГПЦ—диметилсульфоксид, цианэтилцеллюлоза—диметилацетамид, этилцеллюлоза—диметилацетамид, этилцеллюлоза—этанол. Концентрационные зависимости энthalпии активации вязкого течения ΔH описываются кривыми с максимумами и минимумами, вызванными жидкокристаллическими фазовыми переходами. Полученные результаты согласуются с фазовыми диаграммами исследованных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Orientation Phenomena in Polymer Solutions and Melts / Ed. by A.Ya. Malkin, S.P. Papkov. Moscow: Khimiya, 1980.
3. Papkov S.P., Kulichikhin V.G. Liquid Crystalline State of Polymers. Moscow: Khimiya, 1977.
4. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 1. P. 65.
5. Liquid Crystal Polymers / Ed. by N.A. Platé. New York: Plenum, 1993.
6. De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1974.
7. Platé N.A., Shibaev V.P. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum, 1988.
8. Filippov A.P. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 3—4. P. 66.
9. Hermans J. // Colloid Sci. 1962. V. 17. № 7. P. 638.
10. Yang J.T. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 15. P. 3902.
11. Iizuka E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1974. V. 25. № 3—4. P. 287.
12. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 499.
13. Vshivkov S.A. Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields. Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
14. Vshivkov S.A., Galyas A.G. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 11. P.1032.
15. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 10. P. 1830.
16. Robinson C., Ward J.C., Beevers R.B. // Disc. Faraday Soc. 1958. V. 25. № 1. P. 29.
17. Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Vasil'ev G.B. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1196.
18. Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Picken S.J., Mendes E. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 9. P. 748.
19. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
20. Малкин А.Я. Основы реологии. СПб.: Профессия, 2018.
21. Иоффе И.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
22. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kudrevatykh N.V., Galyas A.G., Alekseeva M.S., Kuznetsov D.K. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 10. P. 1115.
23. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Eur. Polym. J. 2014. V. 59. № 2. P. 326.
24. Vshivkov S.A., Byzov A.A. // Polymer Science A. 2013. V.55. № 2. P.102.
25. Vshivkov S.A., Soliman T.S. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 3. P. 307.
26. Vshivkov S.A., Soliman T.S. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 4. P. 499.
27. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // Polymer Rheology. London: TechOpen, 2018. Ch. 1.
28. Asada T., Hayaahida S., Onogi S. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1980. V. 23. P. 145.
29. Deyan S., Gilli M., Sixou P. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 4. P. 1527.
30. Бельникевич Н.Г., Болотникова Л.С., Куценко Л.И., Панов Ю.Н., Френкель С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 332.
31. Navard P.J., Haudin M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 189.
32. Rennsky I.A., Kamenskaya T.A., Rudnitskaya A.A. Compensation Effect in Thermodynamics of Activation of a Viscous Flow of n-alkanes. National Techn. Univ. of Ukraine "KPI", 2010.
33. Maximov E.A., Pashayev B.G., Gasanov G.Sh., Gasanov N.G. // Adv. Modern Natural Sci. 2015. V. 10. P. 32.
34. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2004.
35. Куличихин В.Г., Платонов В.А., Браверман Л.П., Рождественская Т.А., Коган Е.Г., Васильева Н.В., Волохина А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2537.
36. Panfilova A.A., Platonov V.A., Kulichikhin V.G., Kalkitkova V.D., Papkov S.P. // Colloid J. 1975. V. 37. № 1. P. 210.

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541(49+64):546.81

**НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН
ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) С КОМПЛЕКСОМ ХЛОРИД
ОЛОВА–ПОРФИРИН, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ**

© 2021 г. С. Г. Карпова^{a,*}, А. А. Ольхов^{b,c}, А. Л. Жулькина^c,
А. А. Попов^{a,b}, А. Л. Иорданский^c

^a *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

^b *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия*

^c *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

*e-mail: karpova@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии, электронного парамагнитного резонанса и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние малых добавок (1–5%) комплекса хлорид олова–тетрафенилпорфирин на структуру и свойства ультратонких волокон на основе поли-3-гидроксибутирата. Показано, что при добавлении в волокна полимера порфиринового комплекса значительно возрастает энтальпия плавления и молекулярная подвижность, уменьшается концентрация зондового радикала в аморфных областях полимера. Экспозиция полимера в водной среде при 70°C приводит к резкому уменьшению энтальпии плавления, концентрации зондового радикала и росту молекулярной подвижности в композициях с содержанием порфиринового комплекса 5%. Отжиг волокон при 140°C вызывает рост энтальпии плавления и времени корреляции, а также снижение концентрации зондового радикала. Структура волокон сопоставлена со структурой ранее изученных ультратонких волокон с добавками комплексов разной стереоконфигурации.

DOI: 10.31857/S2308112021040040

ВВЕДЕНИЕ

Биодеградируемые биополимеры благодаря чрезвычайно широкому спектру применения весьма привлекательны в области биологии и медицины. Биоразлагаемые и биосовместимые полимеры бактериального происхождения, например поли-3-гидроксибутират (ПГБ), активно используют в качестве хирургических имплантатов в медицине, каркасов для клеточных культур в биоинженерии, новых лекарственных форм и систем в фармацевтике. Чтобы заменить традиционные синтетические полимеры биодеградируемыми, в ведущих научных организациях мира создают новые биополимеры, разрабатывают смесевые и композиционные полимерные материалы на основе природных полимеров и дисперсных наполнителей [1–3]. За последнее десятилетие в литературе появилось много работ по порфиринам и комплексам с металлами. Интерес к данному классу веществ объясняется уникаль-

ной геометрической и электронной структурой молекул. Нелинейно-оптические свойства и высокая поляризуемость делают металлопорфирины перспективными для применения в качестве активных сред оптической коммуникации [4, 5], хранения информации и обработки оптических и электрических сигналов [6, 7]. Комплексы переходных металлов, таких как железо, марганец, кобальт, с порфиринами считаются гомогенными катализаторами автоокисления ряда биогенных веществ. В этом процессе происходит промежуточное образование действенных форм кислорода – супероксидного анион-радикала, пероксидного и гидроксильного радикалов, пероксида водорода, цитостатическая активность которых хорошо известна. Указанные радикальные и ион-радикальные частицы вызывают окислительные деструктивные реакции в клетках, обуславливая бактерицидный эффект [8, 9].

Физико-химические свойства порфириновых металлокомплексов определяются химическим состоянием атома металла, а также пространственной геометрией атомарного окружения координационного центра. Благодаря своей пространственной структуре молекулы металлокомплексов порфиринов оказывают существенное воздействие на кристаллизацию и сегментальную ориентацию макромолекул полимеров при формировании композитных матриц на их основе.

Наиболее перспективными носителями функциональных низкомолекулярных веществ (частиц) можно назвать полимерные волокна наноразмерного диапазона. Одним из передовых методов получения таких волокон является электроформование полимерного раствора. Использование ряда природных полимеров, например поли-(3-гидроксibuтирата) или полимолочной кислоты, создает дополнительные преимущества при разработке волоконных и матричных систем для экологических задач и медицины. Данные полимеры биосовместимы, одновременно проявляя свойства контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов. Такие параметры волокон, как степень ориентации макромолекул, кристалличность, диаметр, геометрия поперечного сечения и пористость, определяют не только механические свойства фибриллярных материалов, но и их функциональные характеристики, наиболее важными из которых считаются скорость и механизм деградации макромолекул, сорбционная емкость лекарственного вещества, его диффузия. В предыдущих работах [10–16] было рассмотрено структурообразование волокнистых материалов на основе ПГБ, содержащих дипиридабол, хитозан, наночастицы диоксида титана и кремния, а также комплексов хлорид железа(III)–порфирин, цинк–порфирин, хлорид марганца–порфирин. Показано влияние комплексов FeCl–тетрафенилпорфирин, Zn–тетрафенилпорфирин, MnCl–тетрафенилпорфирин на структуру кристаллической и аморфной фаз волокон ПГБ. Наличие в них химически активных полярных функциональных групп способствует тому, что комплексы вступают в межмолекулярное взаимодействие с полимером, степень которого зависит от стереоконфигурации комплекса (пространственного расположения атомов Cl относительно плоскости комплекса). В результате такого взаимодействия может происходить как торможение, так и ускорение процессов кристаллизации, ориентации или релаксации полимерных макромолекул. Комплексы металлов с тетрафенилпорфиринами обладают уникальными фотокаталитическими и антимикробными свойствами [17, 18]. В связи с этим, создание нетканых высокопористых волокнистых биополимерных матриц для гигиены, терапии бактериальных инфекций и другого является практиче-

ски важным направлением. Для формирования матриц с заданными свойствами необходимо установить взаимосвязь структуры комплексов, их концентрации в полимерном растворе со структурно-динамическими параметрами волокнистого материала. В работе [19] показано, что различия в физико-механических свойствах композиций связаны и с влиянием добавки на надмолекулярную структуру ПГБ, и с зависимостью формовочных свойств растворов от вида выбранного соединения порфирина и его концентрации.

Данные о структуре и свойствах материала на основе ПГБ и комплекса SnCl₂–порфирин представляют интерес, так как этот комплекс применяется для создания гибридных структур для фотопереноса энергии и электрона, фотокатализаторов для разрушения органических токсикантов, фотосенсибилизаторов для медицинской диагностики и терапии, а также разработки фотоэлементов для водородной энергетики. Существенным преимуществом комплексов порфиринов с оловом(IV) можно назвать наличие у них двух экстралигандов, направленных по разные стороны от плоскости порфиринового макроцикла. Данная структурная особенность обуславливает значительно меньшую склонность таких комплексов к агрегации по сравнению с комплексами порфиринов с металлами в степени окисления +2 и +3. В зависимости от природы металла комплексы проявляют разную склонность к агрегации, что определяет их способность выступать в качестве образователя зародышей кристаллизации полимера [20–23].

Цель настоящей работы – получить данные о влиянии концентрации комплекса SnCl₂–тетрафенилпорфирин на кристалличность и молекулярную динамику аморфных областей ПГБ, а также диаметр и геометрию поперечного сечения волокон на основе этого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали полигидроксibuтират серии 16F, синтезированный микробиологическим методом компанией “Biomer ®” (Германия). Средневязкостная молекулярная масса ПГБ составляла 2.06×10^5 , плотность $\rho = 1.248 \text{ г/см}^3$, температура плавления $T_{\text{пл}} = 176^\circ\text{C}$, степень кристалличности ~63%.

В качестве модифицирующего вещества для создания волокнистых матриц применяли комплекс хлорида олова (SnCl₂) с тетрафенилпорфирином (ТФП), полученный по методике [24] и предоставленный А.В. Лобановым (Институт химической физики РАН).

Формовочные растворы ПГБ и ПГБ–SnCl₂–ТФП в хлороформе готовили при температуре 60°C с помощью магнитной мешалки. Концен-

трация ПГБ в растворе 7 мас. %, содержание SnCl_2 -ТФП составляло 1, 3 и 5% от массы ПГБ. Волокна получали методом электроформования на однокапиллярной лабораторной установке с диаметром капилляра 0.1 мм при напряжении электрического тока 12 кВ, расстоянии между электродами 18 см, электропроводности раствора 10 мкСм/см [25]. Диаметр волокон ~0.1–0.2 мм. В работе исследовали нетканый материал из этих волокон.

ЭПР-спектры (X -диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН). Микроволновая мощность в резонаторе не превышала 7 мВт, что позволяло избежать эффектов насыщения. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не больше 0.5 Гс. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 50°C.

Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений ($\tau > 10^{-10}$ с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения с помощью программы, описанной в работе [26]. При моделировании спектров применяли следующие главные значения g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала: $g_{xx} = 2.0096$, $g_{yy} = 2.0066$, $g_{zz} = 2.0025$, $A_{xx} = 7.0$ Гс, $A_{yy} = 5.0$ Гс, $A_{zz} = 35.0$ Гс. Величину A_{zz} определяли экспериментально из ЭПР-спектров нитроксильного радикала в полимере, она не сильно отличалась от значения, приведенного в работе [27].

Времена корреляции вращения зонда τ в области быстрых вращений ($5 \times 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [28]:

$$\tau = \Delta H_+ \times [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] 6.65 \times 10^{-10},$$

где ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_+/I_- – отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле. Ошибка измерения τ составляла $\pm 5\%$.

Исследование образцов методом ДСК осуществляли на приборе “DSC 204 F1” фирмы “Netzsch” в среде аргона при скорости нагревания 10 град/мин. Волокна после отжига в водной среде сушили в течение двух суток. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов $\pm 3\%$. Энтальпию плавления рассчитывали по программе “NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4” по стандартной методике [29]. Пики разделяли с помощью программного обеспечения “NETZSCH Peak Separation 2006.01”. Вычисления проводили комбинированным методом Гаусса–Ньютона, в котором метод Marquardt соеди-

нен с оптимизацией длины шага итерации [30]. Ошибка составляла 2%.

Геометрию волокнистых материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi TM-3000” (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. На поверхность образца нетканого волокнистого материала напыляли слой золота толщиной 100–200 Å.

Измерение влагопоглощения (сорбционной емкости) смесевых волокон осуществляли весовым методом (весы Мак-Бена с кварцевой спиралью). Чувствительность спирали 1.5 мм/мг. Из большого мата, полученного электроформованием, вырезали образец размером $\sim 5 \times 3$ см и массой в пределах 60–100 мг. Толщину образца измеряли круговым индикатором (погрешность 1 микрон) с использованием покровных стекол для микроскопии. Прямое измерение толщины образца дает заниженное в несколько раз значение толщины, так как индентор индикатора вжимается в образец. Толщину вычисляли в разных точках по площади образца, разброс толщины 5–10%. Приготовленный образец подвешивали на кварцевую спираль и помещали в термостатированную вакуумную колонну установки. Для удаления воды, всегда содержащейся в пленке при естественной влажности в помещении, колонну вакуумировали в течение 1 ч с помощью масляного форвакуумного насоса при давлении 0.1 мм рт.ст. Затем колонну отсоединяли от насоса и соединяли с баллоном, содержащим пары воды при определенном давлении. Удлинение кварцевой спирали вследствие увеличения массы подвешенного образца регистрировали с помощью катетометра. После достижения сорбционного равновесия колонну отсоединяли от баллона напуска, а в баллоне повышали давление паров воды. Далее вновь соединяли колонну с баллоном напуска и регистрировали влагопоглощение при увеличенном давлении паров воды. Процедуру повторяли до достижения в баллоне напуска активности паров воды, равной 0.8–0.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентрации SnCl_2 -ТФП на геометрические параметры волокна

На рис. 1 представлены микрофотографии нетканых волокнистых материалов с различным содержанием комплекса. Как показано на рис. 1а, волокна ПГБ представляют собой чередование цилиндрических и веретенообразных структур. Наличие морфологической гетерогенности волокон обусловлено низкими значениями электропроводности и поверхностного натяжения полимерного формовочного раствора [30]. Средний диаметр цилиндрических участков составляет 2–3 мкм. Диаметр веретеноподобных участков ко-

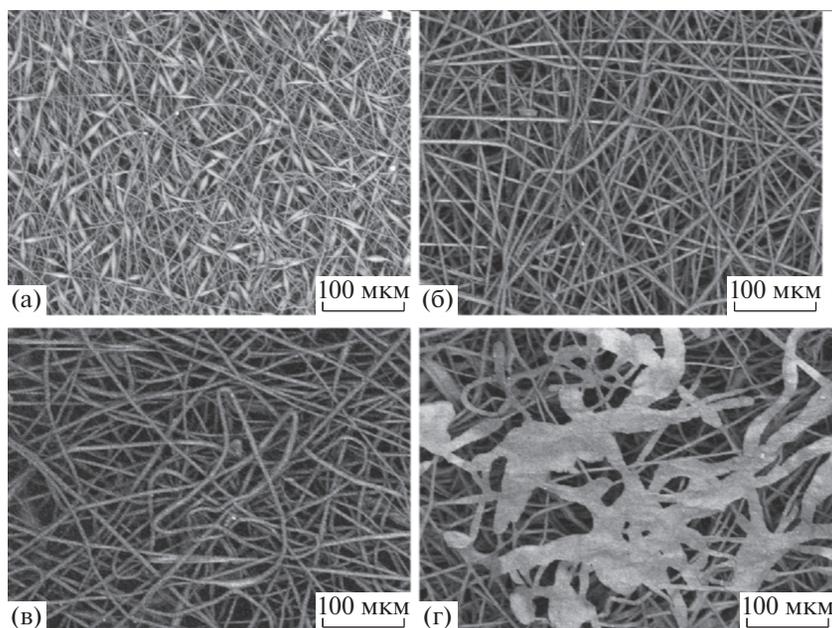


Рис. 1. Микрофотографии волокнистых материалов из ПГБ (а) и смесей ПГБ с SnCl_2 -ТФП (б-г) при содержании SnCl_2 -ТФП 1 (б), 3 (в) и 5% (г).

леблется около 10–15 мкм, их протяженность 20–30 мкм.

При добавлении в раствор 1–3% SnCl_2 -ТФП веретеноподобные элементы в структуре волокна полностью исчезают (рис. 1б, 1в). Волокна выравниваются по толщине, и среднее значение их диаметра становится равным 5–6 мкм. Исчезновение веретеноподобных структур можно объяснить как увеличением электропроводности формовочного раствора, так и снижением его поверхностного натяжения при добавлении полярных комплексов, проявляющих также парамагнитные свойства. С ростом электропроводности раствора вытягивание капли раствора под действием электростатической силы происходит более интенсивно, что влечет за собой выравнивание волокон по толщине. Отсутствие существенного градиента по диаметру волокон свидетельствует о том, что электроформование протекает равномерно без расщепления первичной струи и образования дочерних струй, что было характерно, например, для волокон ПГБ с комплексами цинк-ТФП [15]. При дальнейшем увеличении концентрации SnCl_2 -ТФП в нетканом волокнистом материале формируются участки ленточного типа (рис. 1г). Ширина ленты колеблется в диапазоне 10–30 мкм. Диаметр цилиндрических участков остается практически неизменным. Как видно на микрофотографии, ленточные структуры образуют многочисленные спайки. Толщина лент лежит в диапазоне 1–5 мкм. Происхождение ленточных структур не совсем понятно. Возможно, с ростом концентрации комплексов SnCl_2 -ТФП происхо-

дит значительное падение поверхностного натяжения, в результате чего на выходе из сопла первичная струя полимерного раствора под действием гравитационной и электростатической сил преобразует свой профиль из цилиндрического в плоский.

Термофизические характеристики кристаллической фазы композиций ПГБ- SnCl_2 -ТФП после экспозиции в водной среде при 70°C

Рассмотрим влияние комплекса SnCl_2 -ТФП на кристаллическую фазу волокон ПГБ, используя метод ДСК (рис. 2). Следует отметить, что концентрация порфиринового комплекса в аморфных областях полимера значительно выше, чем заданные величины 1, 3 и 5%. Последние рассчитаны на всю массу образца, а частицы SnCl_2 -ТФП находятся только в аморфной прослойке, доля которой уменьшается с ростом концентрации комплекса в полимере. Так, в волокнах ПГБ с содержанием комплекса 5% его концентрация в аморфных областях будет составлять ~15%. Термограммы как первого, так и второго сканирования характеризуются одиночными максимумами плавления. Термограмма волокон ПГБ, содержащего 1% SnCl_2 -ТФП, имеет правильную симметричную форму, что свидетельствует о достаточно однородной кристаллической фазе. Термограммы образцов ПГБ и ПГБ с содержанием комплекса SnCl_2 -ТФП 3 и 5% имеют несимметричную форму с низкотемпературным плечом, что обу-

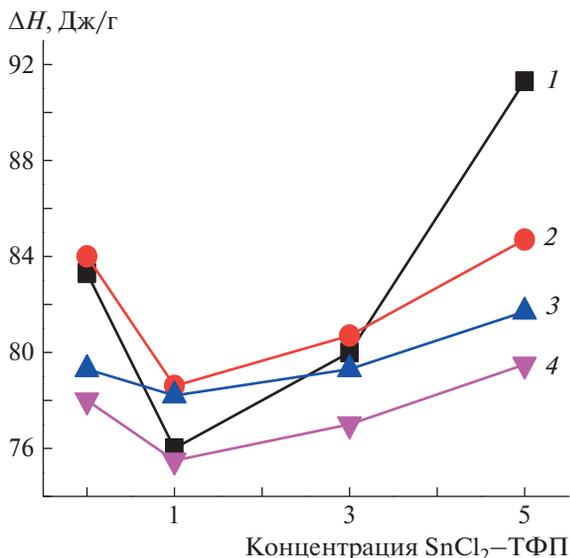


Рис. 2. Зависимость ΔH от состава волокон: 1 – исходный образец, 2–4 – образцы после экспозиции в водной среде при 70°C в течение 30 (2), 120 (3) и 240 мин (4).

словлено образованием линейных структур (рис. 3). Важно отметить, что энтальпия плавления ΔH , полученная методом ДСК, дает информацию как о доле кристаллической фазы, так и о линейных структурах (структуры из выпрямленных цепей с двумерным порядком).

Экспериментальные данные по растворимости SnCl₂-ТФП в хлороформе показывают, что между молекулами SnCl₂-ТФП существует сильное межмолекулярное отталкивание. В результате, растворение комплекса происходит на молекулярном уровне. Комплексы усиливают зародышеобразование полимера, что способствует резкому росту степени кристалличности волокон (см. рис. 2). В работе [14] показано, что наличие одного атома Cl в молекуле металлокомплекса FeCl-ТФП обуславливает не столь сильное межмолекулярное отталкивание и в растворе, вследствие сегрегации комплексов образуются уже достаточно крупные частицы FeCl-ТФП. Последние, являясь зародышами кристаллизации, также определяют рост степени кристалличности. С ростом концентрации металлокомплекса размер частиц увеличивается и повышение энтальпии плавления замедляется. Распределение комплексов SnCl₂-ТФП в растворителе на молекулярном уровне обеспечивает более резкий рост доли кристаллитов и линейных структур с увеличением концентрации добавки по сравнению с системой ПГБ-MnCl-ТФП. В то время как в волокнах с порфирином и комплексом цинк-порфирин взаимодействие между молекулами достаточно сильное, что способствует образованию крупных частиц. Как следствие, дополнительная

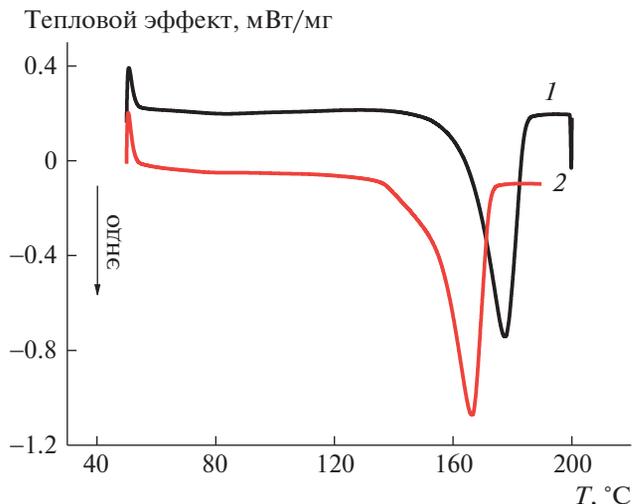


Рис. 3. Термограмма ультра тонких волокон ПГБ, содержащих 1 (1) и 5% SnCl₂-ТФП (2).

кристаллизация при формировании волокна проявляется очень слабо.

При добавлении 1% металлокомплекса энтальпия плавления слабо снижается. При такой концентрации комплекса пик плавления имеет более совершенную форму, чем у волокон ПГБ и ПГБ с 3 и 5% комплекса, из-за наличия линейных систем. Энтальпия плавления с ростом концентрации металлокомплекса до 5% возрастает на 21%. Ранее для систем ПГБ-MnCl, FeCl-ТФП был обнаружен дисбаланс между данными ДСК и РСА ~7–10% [14, 16], что объясняется наличием линейных систем в полимерах.

Таким образом, наблюдаемый рост энтальпии плавления композиции ПГБ-SnCl₂-ТФП обусловлен дополнительной кристаллизацией на молекулах металлокомплекса. Здесь этот эффект выражен более ярко, чем в композициях ПГБ-MnCl, Zn-ТФП.

При выдержке в воде происходит изменение молекулярной и надмолекулярной структуры полимера [31–34]. Необходимо было установить степень этих структурных изменений, поскольку ПГБ используется в медицинских целях и часто подвергается воздействию воды при повышенной температуре.

Данные по энтальпии плавления образцов ПГБ-SnCl₂-ТФП, экспонированных в дистиллированной воде при 70°C в течение 30, 120 и 240 мин, представлены на рис. 2. Видно, что после 30 мин экспозиции в водной среде энтальпия плавления возрастает в волокнах ПГБ и ПГБ с содержанием SnCl₂-ТФП 1 и 3%; при более длительной экспозиции (240 мин) она снижается относительно исходных полимеров (табл. 1). Вместе с тем, при содержании добавки в волокнах

Таблица 1. Энтальпия и температура плавления ультратонких волокон смесей ПГБ с SnCl₂–ТФП, исследованных методом ДСК

Содержание SnCl ₂ –ТФП, %	ΔH , Дж/г		$T_{пл}$, °С	
	первый скан	второй скан	первый скан	второй скан
0	83.3	87.8	175.6	156.1
1	76.0	77.0	177.4	169.7
3	80.0	81.9	175.1	170.2
5	91.4	76.9	167.4	159.0
Отжиг при 140°С, в течение 2 ч				
0	96.8	81.7	176.3	171.4
1	98.3	86.3	175.0	170.7
3	97.4	88.8	177.1	169.6
5	97.4	82.8	167.9	159.7
Отжиг в водной среде при 70°С, в течение 2 ч				
0	79.3	71.3	176.2	164.6
1	78.2	76.2	176.0	168.8
3	79.3	68.4	175.3	169.8
5	81.7	77.8	166.2	164.5

ПГБ 5% резко снижается ΔH уже после 30 мин экспозиции. Наиболее слабые изменения ΔH наблюдаются в волокнах с концентрацией комплекса 1%, так как именно в них кристаллиты являются наиболее совершенными, а следовательно, наименее подверженными водному воздействию. Ранее для пленочных образцов было показано [35], что смешение хитозана с ПГБ приводит к гидрофилизации системы. Благодаря высокому сродству воды к молекулам полисахарида, сорбционная емкость системы резко возрастает, что вызывает усиление пластифицирующего действия воды на ПГБ. В этом случае экспоненциально возрастают коэффициенты диффузии воды и низкомолекулярных соединений. По-видимому, аналогичные процессы происходят в волокнах на основе ПГБ с комплексами SnCl₂–ТФП. Молекулы воды двояким образом воздействуют на структуру полимера: с одной стороны, они оказывают пластифицирующее действие, что позволяет кристаллитам увеличить свои размеры, с другой – при большой концентрации комплексов происходит разрушение торцевых поверхностей кристаллитов и линейных систем. После удаления воды в волокне остаются гидратированные комплексы, которые образуются между полярными группами ПГБ и металлокомплекса SnCl₂–ТФП. В результате структура волокна становится более рыхлой, и энтальпия системы снижается.

Резкое снижение ΔH в волокнах ПГБ с содержанием комплекса 5% уже после 30 мин экспозиции можно объяснить высокой долей торцевых поверхностей кристаллитов, линейных структур,

а также большой концентрацией комплекса в полимере и тем, что при повышенной температуре в этих структурах образуются гидратированные комплексы. В волокнах ПГБ и ПГБ с содержанием добавки 1% пластифицирующий эффект воды преобладает и при небольших значениях времени экспозиции ΔH растет. Аналогичный эксперимент был выполнен для волокон ПГБ–порфирин [36]. Наблюдаются различия в поведении ΔH после экспозиции в водной среде, связанные, возможно, с размерами частиц комплекса. Самое большое отличие имеет место при концентрации комплекса в волокне 5%. Слабое изменение ΔH системы ПГБ–порфирин после экспозиции в водной среде вызвано сегрегацией частиц порфирина в частицы большого размера, в результате чего концентрация гидратированных комплексов меняется слабо.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции нетканых волокнистых материалов ПГБ–SnCl₂–ТФП различного состава при температуре 25°С. Из изотерм видно, что данные материалы имеют сравнительно низкую сорбционную способность. При одном и том же значении активности паров воды, например при 0.35, сорбционная емкость составляет ~0.03 мас. % у ПГБ и ~0.09 и 0.17 мас. % у ПГБ с содержанием SnCl₂–ТФП 3 и 5% соответственно. Увеличение сорбционной емкости связано в основном с изменением плотности аморфных областей. Чем выше концентрация SnCl₂–ТФП в смесевых волокнах, тем больше сорбционная емкость материала.

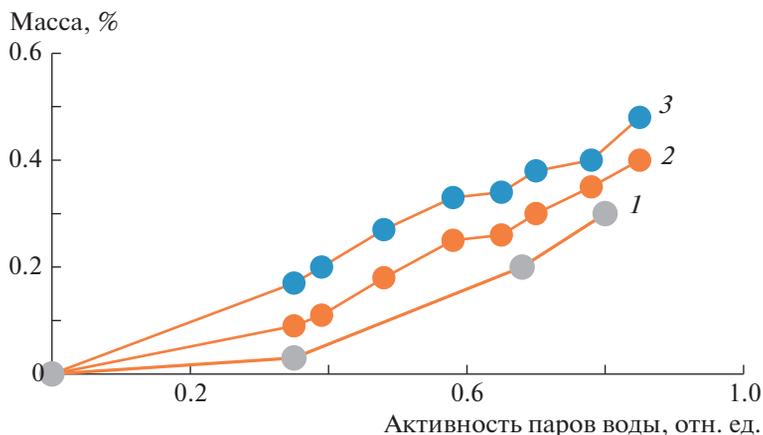


Рис. 4. Изотермы сорбции нетканых волокнистых материалов ПГБ–SnCl₂–ТФП при температуре 25°С. Содержание SnCl₂–ТФП 0 (1), 3 (2) и 5% (3).

На сорбционную емкость нетканых волокнистых материалов влияют два фактора: величина удельной поверхности и степень гидрофильности волокон. В процессе сорбции пары воды конденсируются на поверхности полимерных волокон, проникая затем в объем нетканого материала. При этом пустоты между волокнами остаются свободными. Если бы вода конденсировалась в пустотах, то влагопоглощение составляло бы сотни процентов.

Динамические характеристики аморфной фазы ультратонких волокон ПГБ–SnCl₂–ТФП после экспозиции в водной среде при 70°С

Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллической фазы в волокне. Поэтому при добавлении малых значений концентрации комплекса меняется морфология волокна, степень кристалличности ПГБ, молекулярная динамика в аморфных областях. Молекулярная подвижность в аморфных областях изучена методом ЭПР с использованием стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО.

Получали ЭПР-спектры образцов ПГБ–SnCl₂–ТФП, экспонированных в дистиллированной воде при 70°С. Радикал вводили в волокна после отжига в водной среде (образец сушили в течение двух суток). ЭПР-спектры радикала в матрице ПГБ и в смесевых композициях представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с временем корреляции τ_1 и τ_2 . Время τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных аморфных областях (медленная составляющая), τ_2 – подвижность в менее плотных областях (быстрая составляющая) (рис. 5).

Структура аморфных областей в полимере имеет гетерогенный характер, представлен набор структур с разной плотностью упаковки цепей и, следовательно, с разной молекулярной динами-

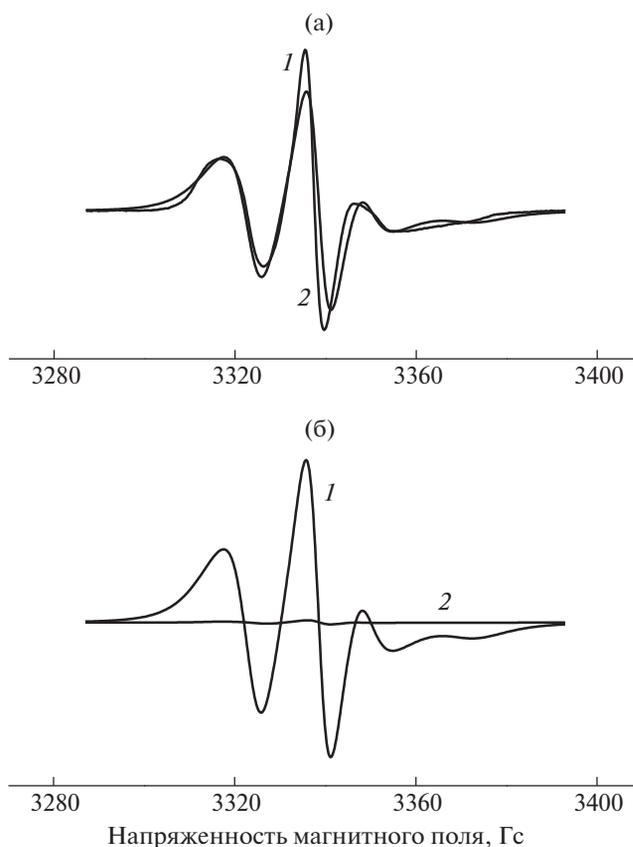


Рис. 5. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО для образцов ПГБ–SnCl₂–ТФП 1%: а – экспериментальные (1) и теоретические (2) спектры; б – медленная (1) и быстрая (2) составляющие спектра.

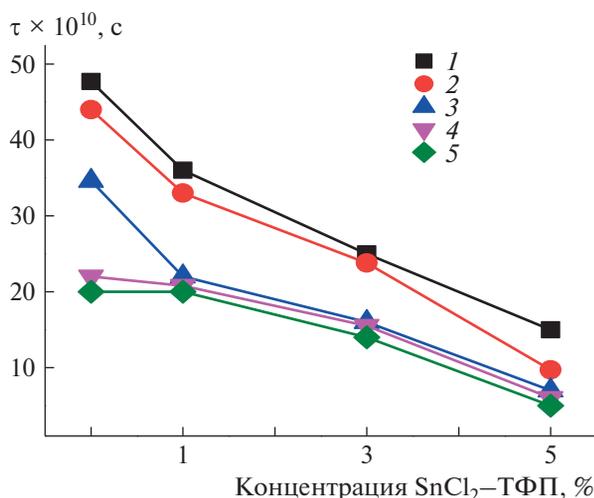


Рис. 6. Зависимость времени корреляции τ от состава смеси композиции после экспозиции в водной среде. Время экспозиции 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4) и 240 мин (5).

кой. Разрешающая способность нашего прибора дает возможность оценить только среднюю подвижность в достаточно рыхлых и плотных областях с различающимися временами корреляции τ_1 и τ_2 . На рис. 6 показана зависимость времени корреляции от концентрации комплекса при разном времени экспозиции в водной среде. С ростом концентрации $SnCl_2$ -ТФП время корреляции уменьшается. После экспозиции в водной среде до 90 мин (включительно) характер изменения τ практически не меняется и только при выдержке в 120 и 240 мин зависимости имеют более пологий вид. Важно, что с ростом времени экспозиции для всех изучаемых композиций время корреляции снижается. Несмотря на рост степени кристалличности в волокнах ПГБ и ПГБ с содержанием металлокомплекса 1% на начальном этапе экспозиции (в результате чего молекулярная подвижность должна снижаться), подвижность в аморфных областях растет. Гидратированные комплексы, остающиеся в волокне после удаления воды, разрыхляют аморфную структуру наряду с молекулами $SnCl_2$ -ТФП, и именно поэтому наблюдается снижение времени корреляции (рис. 6). С ростом времени выдержки волокна в водной среде доля гидратированных комплексов возрастает, плотность аморфных областей в большей степени уменьшается, что и дает вклад в снижение τ .

В системах ПГБ с комплексами $FeCl$, Zn , $MnCl$ -ТФП время корреляции увеличивалось на начальном этапе экспозиции при добавлении комплекса (до 3%), что объяснялось ростом жесткости аморфной составляющей вследствие повы-

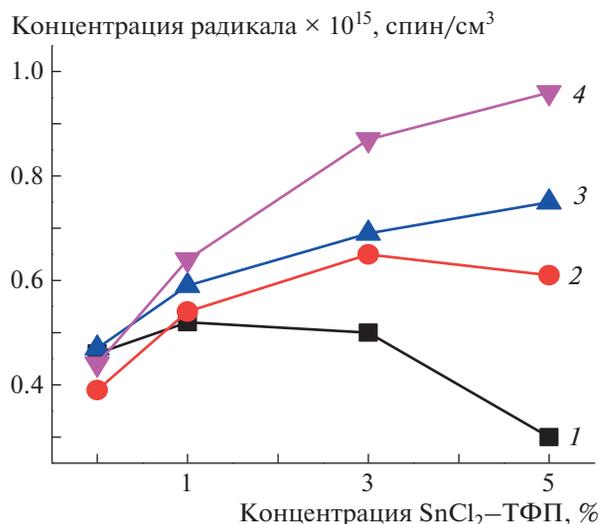


Рис. 7. Зависимость концентрации радикала от состава композиции после экспозиции в водной среде в течение 0 (1), 30 (2), 90 (3) и 240 мин (4).

шения доли кристаллических областей [14–16]. Необычную зависимость в настоящей работе можно объяснить тем, что комплекс $SnCl_2$ -ТФП распределяется в полимере на молекулярном уровне и эффект разуплотнения проявляется достаточно сильно, что выражается в росте молекулярной подвижности. В то же время, комплексы $FeCl$, Zn , $MnCl$ -ТФП образуют агломераты и слабее разрыхляют аморфные области.

С ростом времени экспозиции в водной среде τ резко уменьшается, что связано с образованием гидратированных комплексов как с макромолекулами ПГБ, так и с металлокомплексами, которые разрыхляют аморфную структуру (рис. 6). Так как локальная концентрация комплекса в образцах со средним содержанием $SnCl_2$ -ТФП 5% составляет $\sim 12\%$, эффект разуплотнения в них самый высокий, о чем свидетельствуют данные по концентрации радикала в образцах (рис. 7). Равновесная концентрация радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах изучаемых композиций, была рассчитана с использованием программного обеспечения фирмы “Bruker (winner)”. На рис. 7 представлены зависимости концентрации радикала от состава волокон для серии времен экспозиции. Видно, что рост концентрации комплекса в ПГБ приводит к уменьшению концентрации радикала в полимере, что обусловлено ростом содержания кристаллических и линейных областей. Вместе с тем, экспозиция в водной среде обуславливает все более высокую концентрацию радикала в полимере с ростом времени выдержки (за исключением ПГБ). Прослеживается закономерность в изменении эн-

Таблица 2. Время корреляции τ в плотных аморфных областях и отношение доли плотных к доле рыхлых областей a/a^* в волокнах ПГБ–SnCl₂–ТФП

Содержание SnCl ₂ –ТФП, %	$\tau \times 10^{10}$, с			a/a^*		
	Исходное волокно	Отожженное волокно		Исходное волокно	Отожженное волокно	
		при 140°C	при 70°C в H ₂ O		при 140°C	при 70°C в H ₂ O
0	64	77	69	87	89	88
1	63	76	64	73	89	83
3	61	74	55	65	79	51
5	55	70	38	48	61	38

Примечание. Отжиг проводили в течение 2 ч.

тальпии плавления и концентрации радикала при изменении времени экспозиции в водной среде (рис. 2 и 6), небольшие различия при содержании SnCl₂–ТФП 1% и максимальные различия при содержании SnCl₂–ТФП 5%.

С использованием программы NLSL аналогично процедуре, описанной в работе [26], из спектров были оценены соотношения концентрации различных по плотности областей и рассчитано время корреляции в плотных и рыхлых областях. С ростом концентрации комплекса время корреляции в плотных областях незначительно уменьшается, после экспозиции в водной среде изменения времени корреляции проявляются сильнее (табл. 2).

Таким образом, температура и выдержка в водной среде достаточно сильно влияют на структуру межкристаллитных областей изучаемых волокон. Происходит довольно резкое снижение τ , а следовательно, рост молекулярной подвижности в аморфных областях, с увеличением концентрации металлокомплекса. После экспозиции в водной среде при 70°C в течение 30, 90, 120 и 240 мин прослеживается резкое снижение времени корреляции, что можно объяснить образованием гидратированных комплексов в большой концентрации, которые разрыхляют аморфную и кристаллическую структуру волокон. Вода пластифицирует полимер, цепи с высокой степенью выпрямленности встраиваются в линейные структуры, и фиксируемая ДСК кристалличность повышается, но только в полимерах ПГБ и ПГБ с содержанием SnCl₂–ТФП 1% после 30 мин выдержки. Наиболее резкое снижение энтальпии плавления и времени корреляции при добавлении 5% комплекса в ПГБ можно трактовать сильным взаимодействием между молекулами воды и молекулами комплекса и их высокой локальной концентрацией, что приводит к разуплотнению торцевых поверхностей кристаллитов, линейных

структур и аморфных областей. Еще одним фактором, влияющим на снижение энтальпии плавления и времени корреляции после экспозиции, может служить более рыхлая структура аморфных областей в волокнах с высоким содержанием металлокомплекса (3 и 5%). В них содержание воды резко возрастает (вследствие разуплотнения аморфной фазы молекулами металлокомплекса) и все большая доля торцевых поверхностей, линейных структур, аморфных областей, молекул SnCl₂–ТФП контактирует с молекулами воды. После удаления воды в волокне остаются гидратированные комплексы, которые разрыхляют торцевую поверхность кристаллитов, линейных систем и аморфную структуру, и молекулярная подвижность возрастает. С ростом времени выдержки полимера в водной среде доля гидратированных комплексов растет и плотность аморфных областей все сильнее понижается, что способствует снижению τ . Гидрофилизация изучаемых систем зависит как от состава композиции, так и от длительности экспозиции. Сорбционная емкость благодаря высокому сродству воды к молекулам металлокомплекса резко возрастает по сравнению с таковой у ПГБ. Хорошо известно, что вода, проникая в полимерную матрицу, может влиять как на физико-химические и механические свойства полимеров, так и на потоки третьего низкомолекулярного компонента. В работе [31] показано, что под воздействием воды происходит деградация пленок смесей ПГБ с этиленпропиленовым каучуком, меняется структура цепей, понижается содержание выпрямленных конформеров.

Термофизические характеристики кристаллической фазы композиций ПГБ–SnCl₂–ТФП после отжига при 140°C

Отжиг композиций ПГБ–SnCl₂–ТФП при 140°C оказывает влияние на структуру полимера,

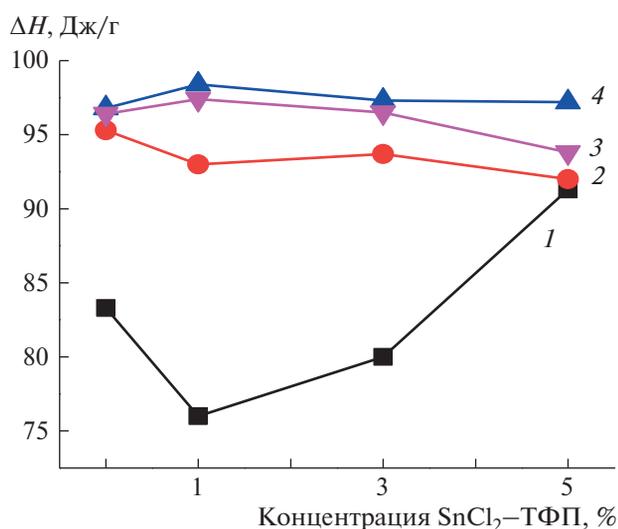


Рис. 8. Зависимость ΔH от состава волокон после отжига при 140°C в течение 0 (1), 30 (2), 120 (3) и 240 мин (4).

а значит и на его термофизические характеристики. На рис. 8 представлена зависимость ΔH от концентрации комплекса. Наиболее сильно эффект температурного отжига проявляется в волокнах ПГБ и ПГБ с содержанием комплекса 1%. После 120 мин отжига энтальпия в таких волокнах возрастает на 30%, в то время как в волокнах с концентрацией комплекса 5% — только на 6%. Это объясняется высокой концентрацией мелкодисперсной добавки, которая вносит дефекты, особенно существенные при температуре плавления торцевых поверхностей кристаллитов, дефектных кристаллитов и линейных систем. При резком охлаждении образца молекулы комплекса остаются в этих структурах и деформируют их. В результате энтальпия увеличивается не столь значительно как в волокнах ПГБ и ПГБ с 1% SnCl_2 –ТФП. Характер зависимостей ΔH от времени отжига в волокнах ПГБ–Zn, MnCl–ТФП практически такой же, только энтальпия плавления волокна выше.

Таким образом, отжиг волоконного материала при 140°C приводит к росту энтальпии плавления волокон ПГБ с содержанием SnCl_2 –ТФП 0, 1 и 3% уже после 30 мин, в то время как при концентрации комплекса 5% изменения ΔH не столь велики, что обусловлено разрыхляющим действием комплекса. Дальнейшая выдержка материала при указанной температуре (до 240 мин) сопровождается незначительным повышением энтальпии плавления.

Динамические характеристики аморфной фазы ультратонких волокон ПГБ– SnCl_2 –ТФП после отжига при 140°C

Совершенствование кристаллической фазы и особенно дополнительная кристаллизация при отжиге происходят при участии проходных полимерных молекул. Поэтому следует ожидать изменения динамики вращения зонда τ , распределенного в межкристаллическом пространстве полимера и меняющего частоту вращения (время корреляции) в ответ на изменение сегментальной подвижности молекул композиции. Более того, при сравнении подвижностей в полимере появляется дополнительная возможность определить влияние добавки на устойчивость и динамику межкристаллической структуры.

Температурное воздействие позволяет резко интенсифицировать сегментальную подвижность и привести систему к более термодинамически равновесному состоянию. Наблюдаемые изменения молекулярной динамики радикала и сегментальной подвижности макромолекул полимера при отжиге образцов объясняются процессами доориентации и уплотнением цепей. Растет доля предельно выпрямленных макромолекул. Это связано с тем, что сегменты со степенью выпрямленности k больше критического значения ($k^* = h/L = \sqrt{2}/\beta$, где h — расстояние между концами цепей, L — длина цепи, β — число сегментов [35]) при отжиге стремятся принять предельно выпрямленную конфигурацию. Таким образом, при повышенных значениях температуры наблюдается увеличение степени кристалличности и доли линейных структур в волокне, а также рост доли аморфной фазы с высокой степенью выпрямленности цепей. Как результат, чаще всего концентрация радикала уменьшается, и он сосредоточивается в наиболее рыхлых участках аморфной фазы, повышается подвижность радикала, что свидетельствует о росте подвижности макромолекул полимера, так как проникновение радикала в плотные аморфные прослойки затруднено.

Однако в нашем случае наличие молекул SnCl_2 –ТФП препятствует сближению макромолекул и эффект уплотнения проявляется слабее. Действительно, время термического отжига при 140°C изучаемых композиций оказывает незначительное влияние на молекулярную динамику вращения радикала. В предыдущих исследованиях [14, 16] показано, что отжиг ПГБ с FeCl–ТФП или MnCl–ТФП при 140°C приводит к резкому снижению времени корреляции, что объясняется низкой концентрацией радикала в плотных областях полимера, доля и плотность которых резко возрастала с увеличением времени отжига. В настоящей работе видно слабое увеличение подвижности радикала с ростом времени отжига, что объясняется сильным разрыхляющим действием SnCl_2 –ТФП,

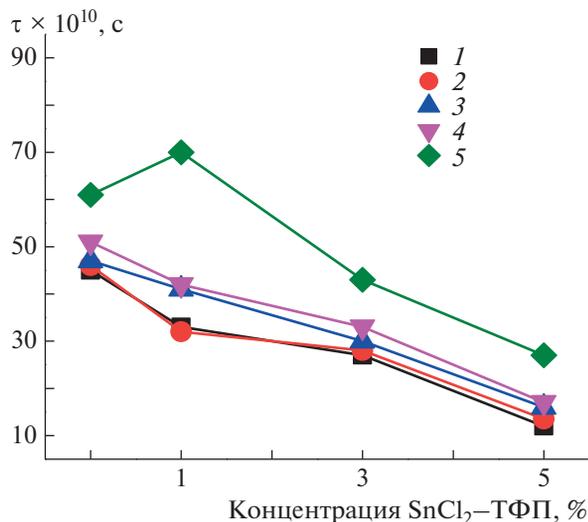


Рис. 9. Зависимость времени корреляции τ от состава композиции при отжиге при 140°C. Время экспозиции 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4) и 240 мин (5).

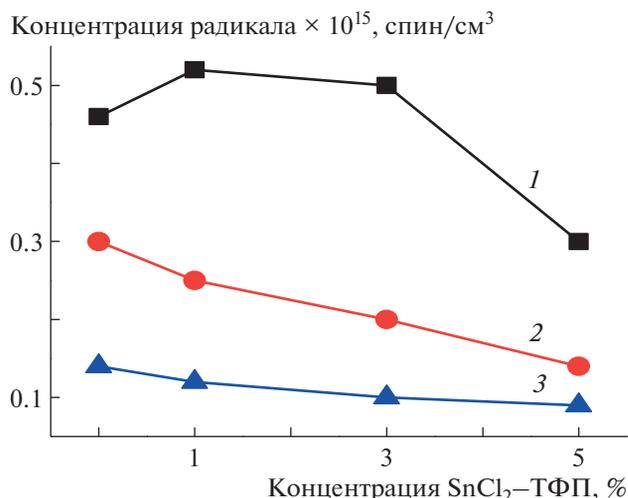


Рис. 10. Зависимость концентрации радикала от состава композиции при отжиге при 140°C в течение 0 (1), 30 (2) и 240 мин (3).

вследствие чего концентрация радикала в плотных областях полимера достаточно высока. Среднее значение τ в результате снижается плавно (рис. 9).

Данные по концентрации радикала в композиции показывают, что при увеличении времени отжига зависимости концентрации радикала от содержания SnCl₂-TFP становятся все более пологими, и содержание радикала резко уменьшается с увеличением времени отжига. Между поведением термофизических параметров и изменением концентрации радикала наблюдается определенное соответствие. Скачкообразный рост содержания кристаллитов и линейных структур после отжига сопровождается значительным уменьшением концентрации радикала и все более пологим характером зависимости концентрации радикала от содержания SnCl₂-TFP с ростом времени отжига (рис. 10), так как в наиболее плотных аморфных областях концентрация радикала невелика. Наиболее слабые изменения ΔH и концентрации радикала с ростом времени отжига наблюдаются в полимере с содержанием добавки 5%, а самые значительные — при концентрации металлокомплекса 1%.

В табл. 2 приведены рассчитанные путем математической обработки спектров времена корреляции в плотных и рыхлых областях волокна. Время корреляции во всех образцах после отжига при 140°C выше, чем в исходных образцах.

Таким образом, сорбционная способность волокна по отношению к парамагнитному радикалу снижается с ростом времени отжига при 140°C вследствие роста доли кристаллических и линей-

ных структур. Наиболее ярко изменения τ и концентрации радикала проявляются при содержании металлокомплекса 1%, наиболее слабые изменения видны при концентрации добавки 5%. Это обусловлено более совершенной кристаллической структурой и более высоким содержанием кристаллитов в волокне ПГБ с 5% металлокомплекса, который является зародышем кристаллизации полимера.

Воздействие озоннолиза на динамику вращения радикала в волокнах композиции ПГБ-SnCl₂-TFP

Изучение влияния озона на материалы и изделия медицинского назначения представляет интерес ввиду того, что метод озонирования является эффективным способом стерилизации и обеззараживания медицинских изделий. Несмотря на повседневный контакт данного агрессивного соединения с полимерами, его влияние на их морфологические и динамические характеристики остается мало исследованным.

В работе изучали влияние озона на смеси композиции при температуре 22°C (рис. 11). Озоннолиз сложным образом влияет на структуру полимера. Одновременно протекает два процесса — с ростом молекулярной подвижности и с ее замедлением. Согласно данным работы [36], под действием озона в первую очередь разрушаются складки на торцевых поверхностях кристаллитов, так как они представляют наиболее напряженные участки полимерных цепей. В результате, они распрямляются и их подвижность замедляется. На начальном этапе озоннолиза преобладает про-

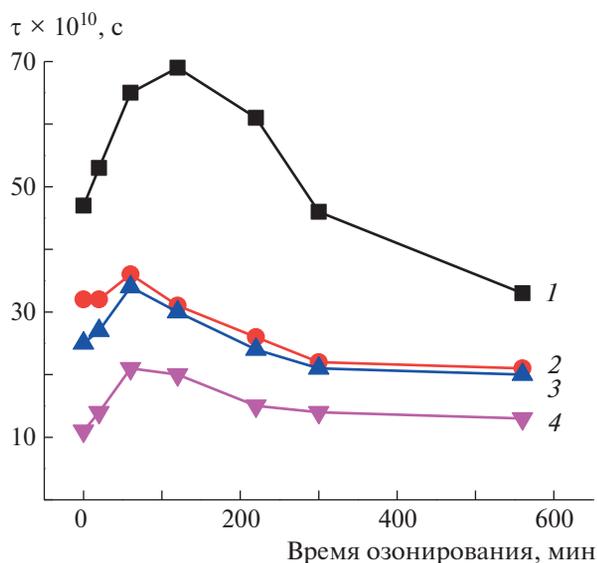


Рис. 11. Зависимость времени корреляции τ от длительности озонирования для композиции, содержащей 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5% SnCl_2 -ТФП (4).

цесс, приводящий к росту жесткости аморфных областей вследствие самопроизвольной доориентации цепей. Доориентация происходит как в ходе усиления межмолекулярного взаимодействия из-за накопления полярных кислородсодержащих групп, так и вследствие распрямления макромолекул и после деструкции при высокой степени выпрямленности [14, 37–39]. С наиболее высокой скоростью окисляются петли на торцевых поверхностях кристаллитов, так как на этих участках наиболее высока концентрация напряжения. Разрыв петель сопровождается распрямлением сегментов, что замедляет молекулярную подвижность в этих областях. Параллельно с указанными процессами происходит также деструкция цепей в рыхлых аморфных областях, что приводит к росту молекулярной подвижности, и, как следствие, к уменьшению τ . При более глубоких степенях окисления преобладают именно такие процессы, что и приводит к снижению времени корреляции, а следовательно, к росту молекулярной подвижности цепей в ультратонких волокнах. В исследуемой системе мелкодисперсная добавка, сильно разрыхляющая структуру полимера, препятствует усилению межмолекулярного взаимодействия и появлению заметного вклада в изменение молекулярной динамики. Именно поэтому рост τ в полимере с добавкой SnCl_2 -ТФП на начальном участке окисления не столь значителен как наблюдалось ранее [14, 37–39].

Таким образом, воздействие озона обуславливает рост времени корреляции зонда в волокнах, а

значит, уменьшение молекулярной подвижности на ранних стадиях окисления, что вызвано как межмолекулярной физической сшивкой макромолекул ПГБ, так и процессами доориентации цепей. Сшивка на начальной стадии окисления преобладает над процессами деструкции цепей, при этом нарастает жесткость полимерных молекул в результате формирования сетки водородных связей, которая препятствует свободному движению сегментов ПГБ. При более глубоких степенях окисления преобладают процессы деструкции цепей, что приводит к росту молекулярной подвижности в аморфной фазе волокон. Наличие мелкодисперсной добавки SnCl_2 -ТФП, разрыхляющей аморфную структуру металлокомпозиата, ослабляет эффект замедления молекулярной подвижности на начальном этапе озонирования. В отличие от этого на начальной стадии озонирования композиции ПГБ-FeCl-ТФП происходит все более резкий рост времени корреляции с ростом содержания FeCl-ТФП [14]. Наблюдаемые различия можно объяснить разницей в размере частиц, внедренных в структуру ПГБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что добавление комплекса SnCl_2 -ТФП в ПГБ обуславливает резкий рост энтальпии плавления ультратонких волокон. Экспозиция волокон ПГБ- SnCl_2 -ТФП в водной среде в течение 30 мин при 70°C приводит к росту энтальпии плавления в образцах, содержащих 0, 1 и 3% добавки, и к ее значительному снижению в волокнах с концентрацией металлокомплекса 5%. С ростом времени отжига энтальпия плавления всех волокон снижается, особенно значительно в полимере с содержанием добавки 5%. Время корреляции уменьшается с увеличением времени экспозиции в водной среде, что вызвано образованием гидратированных комплексов, разрыхляющих аморфные и кристаллические области.

Отжиг волокон при 140°C приводит к резкому увеличению доли кристаллической фазы и снижению концентрации радикала в аморфных областях во всех изучаемых волокнах. Время корреляции уменьшается. Изотермы сорбции паров воды нетканых волокнистых материалов показали, что с ростом концентрации добавки увеличивается сорбционная емкость полимера.

Озонное воздействие на волокна изучаемой смеси на начальном этапе приводит к росту времени корреляции, что объясняется увеличением доли выпрямленных цепей и усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие накопления кислородсодержащих групп. При более глубоком окислении подвижность радикала воз-

растает, что объясняется интенсивной деструкцией цепей полимера.

Взаимное влияние кристаллических и аморфных областей в биоразлагаемых высококристаллических полимерах и их композициях остается сложной, мало изученной проблемой современного полимерного материаловедения. Исследования состояния полимерной матрицы и роли добавки впервые позволили интерпретировать на молекулярном уровне воздействие ряда агрессивных факторов (таких как температура и озон) на структурно-динамические характеристики волокон смесей ПГБ–SnCl₂–ТФП.

В данной работе измерения кристалличности проводили методом ДСК на приборе “DSC 204 F1” фирмы “Netzsch”, Германия (Центр Коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии”).

Авторы выражают благодарность А.В. Лобанову (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) за предоставленный металлокомплекс SnCl₂–ТФП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jana S., Maiti S., Jana S.* Biopolymer-Based Composites: Drug Delivery and Biomedical Application / Eds by S. Jana, S. Maiti, S. Jana. Kidlington: Woodhead Publ. Elsevier Ltd., 2017. ISBN 978-0-08-101914-6.
2. *Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V.* // J. Polym. Environment. 2018. V. 26. № 4. P. 1343.
3. *Sangroniz A., Zhu J.-B., Tang X., Etxeberria A., Chen E.Y.-X., Sardon H.* Packaging Materials with Desired Mechanical and Barrier Properties and Full Chemical Recyclability // Nat. Commun. 2019. V. 10. 3559.
4. *Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 19. P. 6609.
5. *Ray P.C., Leszczynski J.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. № 4. P. 578.
6. *Li C., Ly J., Lei B.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 28. P. 9646.
7. *Balzani V., Credi A., Venturi M.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 1. P. 26.
8. *Bychkova A.V., Iordanskii A.L., Kosenko R.Y.* // Nanotechnol. Russia. 2015. V. 10. № 3–4. P. 325.
9. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Shilkina N.G., Tyubaeva P.M., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 3. P. 342.
10. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Shilkina N.G., Popov A.A., Filatova A.G., Kucherenko E.L., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 1. P. 58.
11. *Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Karpova S.G., Kucherenko E.L., Kosenko R.Y., Rogovina S.Z., Chalykh A.E., Berlin A.A.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 3. P. 352.
12. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A., Gumargalieva K.Z., Berlin A.A.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 76.
13. *Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Bonartsev A.P., Zharkova I.I., Sklyanchuk E.D., Iordanskii A.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Ishchenko A.A.* // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 2. P. 100.
14. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Bakirov A.V., Shilkina N.G., Popov A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 1. P. 142.
15. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V., Shatalova O.V., Popov A.A., Lobanov A.V., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 1. P. 70.
16. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Lobanov A.V., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechnol. Russia. 2019. V. 14. № 3–4. P. 132.
17. *Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Койфман О.И.* // Изв. вуз. Сер. Химия и хим. технология. 2011. № 3. С. 104.
18. *Филимонов Д.А., Самолетов О.В., Базанов М.И., Семейкин А.С., Петров А.В.* // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 91.
19. *Ольхов А.А., Староверова О.В., Гольдмитрах М.А., Хватов А.В., Гумаргалиева К.З., Иорданский А.Л.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 53.
20. *Amati A., Cavigli P., Demitri N., Natali M.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 7. P. 4399.
21. *Kim H., Kim W., Mackeyev Y., Lee G.-S., Kim H.-J., Tachikawa T.* // Environmental Sci. Technol. 2012. V. 46. № 17. P. 9606.
22. *Huang H., Chauhan S., Geng J., Qin Y., Watson D.F.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. № 2. P. 562.
23. *Mintrop L., Windisch J., Gotzmann C., Alberto R., Probst B.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 43. P. 13698.
24. *Tran C.D., Duri S., Harkins A.L.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2013. № 8. P. 2248.
25. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997.
26. *Liang Z., Freed J.H.* // J. Phys. Chem. B. 1999. № 10. P. 6384.
27. *Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В.* // Биофизика. 2011. Т. 56. С. 420.
28. *Вассерман А.М., Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Нейман М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1930.
29. *Stephen Z.D.* Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Applications to Polymers and Plastics. Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2002. V. 3.
30. *Dobrovol'skaya I.P., Lebedeva I.O., Yudin V.E., Popryaduhin P.V., Ivan'kova E.M., Elohovskiy V.Yu.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 2. P. 246.
31. *Tertyshnaya Y.V., Shibryaeva L.S.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 164.
32. *Камаев П.П.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, 2001.

33. *Иванцова Е.Л., Иорданский А.Л., Косенко Р.Ю., Роговина С.З.* // Докл. РАН. Сер. Физическая химия. 2010. Т. 431. С. 500.
34. *Karpova S.G., Ol'khova A.A., Chvalund S.N., Tyubaeva P.M., Popova A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechnol. Russia. 2019. V. 14. № 7–8. P. 367.
35. *Озерин А.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский физико-химический ин-т им. Л.Я. Карпова, 1977.
36. *Карпова С.Г., Попов А.А., Заиков Г.Е.* // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33. № 5. С. 931.
37. *Karpova S.G., Iordanskii A.L., Popov A.A., Chvalun S.N., Berlin A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 1. P. 72.
38. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Tyubaeva P.M., Shilkina N.G., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 2. P. 313.
39. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Lomakin S.M., Shilkina N.S., Popov A.A., and Berlin A.A.* // Polym. Science-Series A. Focus on Physics. 2016. V. 58. № 1. P. 76.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547(781+466.3)

СИНТЕЗ, ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

© 2021 г. А. И. Барабанова^а, И. В. Благодатских^{а,*}, О. В. Вышиванная^а,
А. В. Муранов^а, А. С. Перегудов^а, А. Р. Хохлов^{а,б}

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

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 2, Россия

*e-mail: blago@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 17.02.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Термочувствительные диблок-сополимеры N-винилкапролактама с N-винилимидазолом синтезированы двустадийной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации с применением ксантатов для макромолекулярного дизайна. На первой стадии получали поли-N-винилкапролактама, который использовали в качестве полимерного агента передачи цепи на второй стадии при полимеризации N-винилимидазола. Температурное поведение поли-N-винилкапролактама и диблок-сополимеров в водных средах изучено методами статического и динамического рассеяния света. Показано, что температура фазового разделения как поли-N-винилкапролактама, так и диблок-сополимеров зависит от длины цепи поли-N-винилкапролактама и состава водного растворителя. Диапазон температур выше θ -температуры поли-N-винилкапролактама и ниже точки помутнения характеризуется конформационными перестройками, приводящими к образованию мезоглобул. Изучение каталитической активности диблок-сополимеров в реакции гидролиза *n*-нитрофенилпропионата показало, что их активность существенно возрастает в этой переходной области температур за счет образования высокоразвитых гидрофильно-гидрофобных границ раздела внутри мезоглобул.

DOI: 10.31857/S2308112021040027

ВВЕДЕНИЕ

Стимул-чувствительные или “умные” амфифильные сополимеры способны изменять свою морфологию в ответ на различные внешние раздражители, такие как температура, качество растворителя, pH, ионная сила и т.д. [1–5]. Среди них термочувствительные сополимеры, демонстрирующие нижнюю критическую температуру растворения вблизи физиологических температур, водные растворы которых расслаиваются при нагревании и восстанавливают свою однородность после охлаждения, привлекли значительное внимание в связи с потенциальным практическим применением в системах целевой доставки лекарств или в качестве наноконтейнеров для химических и биохимических реакций [6–9].

Введение имидазольных звеньев в полимерные цепи превращает их в эффективные водорастворимые катализаторы эстеролиза за счет обра-

зования комплекса катализатор–субстрат, имитирующего биологические катализаторы ферменты. Известно, что имидазолсодержащие термочувствительные полимеры поли(N-изопропилакриламид-*co*-N-винилимидазол) (П(НИПА–ВИ)) и поли(N-винилкапролактама-*co*-N-винилимидазол) (П(ВКЛ–ВИ)) демонстрируют переключаемую каталитическую активность [2, 10]. При температурах выше НКТР эти сополимеры образуют глобулярные агрегаты и проявляют повышенную каталитическую активность в эстеролизе амфифильного субстрата в смеси вода–2-пропанол. Способность термочувствительных полимеров образовывать глобулярные агрегаты, называемые мезоглобулами, была теоретически обоснована и экспериментально показана в работах [11–15]. Увеличение скорости реакции за счет концентрации субстрата на гидрофобно-гидрофильной границе агрегатов согласуется с результатами тео-

ретического анализа В.В. Василевской с сотрудниками [16] о роли этой поверхности в каталитических свойствах миниэмульсий.

В работах [17–19] из сополимеров П(ВКЛ–ВИ), полученных радикальной полимеризацией в водных системах выше температур фазового перехода, были выделены белковоподобные фракции. Эти фракции не выпадали в осадок из водных растворов при нагревании, но претерпевали кооперативный переход клубок–глобула с образованием глобулярных агрегатов. Растворимая фракция П(ВКЛ–ВИ) в белковоподобной конформации показала повышенную каталитическую активность в эстеролизе *n*-нитрофенилпропионата (НФП) [20].

Использование в качестве настраиваемых катализаторов термочувствительных молекулярно-однородных диблок-сополимеров вместо статистических сополимеров является более предпочтительным, поскольку позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс и управлять строением супрамолекулярных структур. Успешный пример синтеза сополимера ПНИПА–блок–ПВИ полимеризацией с обратной передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации с применением ксантатов для макромолекулярного дизайна (reversible addition-fragmentation chain transfer/macromolecular design via the interchange of xanthate – RAFT/MADIX), продемонстрировавшего переход к мицеллярным агрегатам выше нижней критической температуры растворения ПНИПА, был опубликован в работе [21]. Авторы показали, что повышение температуры выше критической температуры мицеллизации существенно увеличивает каталитическую активность диблок-сополимеров при гидролизе амфифильного *n*-нитрофенилацетата как в воде, так и в смесях вода–метанол.

Однако использование (со)полимеров *N*-изопропилакриламида, в частности сополимеров ПНИПА–блок–ПВИ, в медицине, фармакологии и других отраслях биотехнологии весьма ограничено из-за их токсичности. ПВКЛ имеет неоспоримое преимущество по сравнению с ПНИПА, поскольку он не образует токсичных низкомолекулярных аминов во время гидролиза [22]. В свете этих соображений целью настоящего исследования является синтез диблок-сополимеров ВКЛ и ВИ (ПВКЛ–блок–ПВИ), которые могут проявлять повышенную каталитическую активность в реакции эстеролиза в определенном температурном диапазоне в результате перехода клубок–глобула.

Блок-сополимеры ВКЛ изучаются не так интенсивно, поскольку радикальная полимеризация с обратной дезактивацией цепи несопряженных мономеров, в том числе ВКЛ, по-прежнему остается сложной задачей из-за высокой активности радикалов роста. Недавно был осу-

ществлен успешный контролируемый синтез ПВКЛ полимеризацией RAFT/MADIX [23–27]. D. Wan с соавторами сообщили, что полимеризация ВКЛ в массе в присутствии 2-дифенилтиокарбамоилсульфанил-2-метилпропионово́й кислоты, ((*O*-этилксантил)метил)бензола и 1-(*O*-этилксантил)этил)бензола (ЭКЭБ) в качестве агентов передачи цепи (ОПЦ-агентов) протекает контролируемым образом [23]. Самым активным ОПЦ-агентом оказался ЭКЭБ. В работе [24] сообщалось об успешном проведении RAFT/MADIX-полимеризации ВКЛ при комнатной температуре в присутствии *O*-этил-*S*-(1-метоксикарбонил)этилдитиокарбоната в качестве ОПЦ-агента в смесях вода–этанол. J. Liu с сотрудниками получили высокомолекулярный ПВКЛ ($M_n = 1.5 \times 10^5$) с узким ММР ($D = 1.1$) RAFT/MADIX-полимеризацией ВКЛ в присутствии *O*-этил-*S*-(1-метоксикарбонил)этилдитиокарбоната [25]. Этот же ОПЦ-агент оказался эффективным для синтеза термочувствительных диблок-сополимеров ВКЛ с *N*-винилпирролидоном [26], а также амфифильных статистических сополимеров ВКЛ с винилацетатом в диоксане [27]. Впервые получение сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ методом RAFT/MADIX-полимеризации с использованием ЭКЭБ в качестве низкомолекулярного ОПЦ-агента было описано в нашем кратком сообщении [28].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ с более широким диапазоном длины (молярных масс) блоков ПВКЛ, об основных особенностях RAFT/MADIX-полимеризации ВКЛ и ВИ, а также о результатах детального изучения термочувствительного поведения и каталитической активности синтезированных диблок-сополимеров разного состава. Температурно-чувствительное поведение диблок-сополимеров исследовано с помощью статического и динамического рассеяния света, продемонстрированы необычные структурные превращения, приводящие к образованию мезоглобулярных структур ниже температуры фазового разделения. В широком интервале температур проанализирована каталитическая активность ДС в реакции гидролиза амфифильного НФП, а ее особенности обсуждаются в свете структурных превращений диблок-сополимеров. Исследованные термочувствительные, нетоксичные, биосовместимые водорастворимые диблок-сополимеры могут представлять интерес для биомедицинских приложений, таких как адресная доставка лекарств и катализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ВКЛ (98%) фирмы “Sigma-Aldrich” дважды очищали возгонкой при пониженном давлении.

Таблица 1. RAFT/MADIX-полимеризация ВКЛ и ВИ в массе ($T = 60^\circ\text{C}$)

Образец*	Условия полимеризации				Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$			\bar{D}
	[M], моль/л	[ЭКЭБ] $\times 10^2$, моль/л	[ДАК] $\times 10^2$, моль/л	время, ч		теория	ЯМР	ГПХ	
ПВКЛ ₆₂	7.4	3.1	1.0	20.0	50.1	16.9	8.5	5.9	1.57
ПВКЛ ₂₀₉	7.4	2.2	1.0	20.5	47.5	22.5	29.1	13.4	1.52
ПВКЛ ₂₅₅	7.4	1.8	1.0	24.5	53.0	31.2	35.5	14.8	1.66
ПВИ ₃₅	11.1	3.1	1.1	20.0	7.7	2.8	3.3	7.5	1.65

*Здесь и далее индексы соответствуют степени полимеризации ПВКЛ или ПВИ по данным ЯМР.

ВИ ($\geq 99\%$) той же фирмы дважды перегоняли в вакууме. ДАК, любезно предоставленный Саратовским химическим заводом акриловых полимеров “АКРИПОЛ”, дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы.

ЭКЭБ синтезировали по методике, описанной в литературе [29]. 1-бромэтилбензол (97%) и О-этилксантат калия фирмы (96%) фирмы “Sigma-Aldrich” использовали без предварительной очистки. Структура ЭКЭБ доказана методом ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^1H (м.д., CDCl_3) для ЭКЭБ δ : 1.42 (т, 3H, CH_3), 1.77 (д, 3H, CH_3), 4.66 (к, 2H, CH_2), 4.96 (к, ^1H , CHPh), 7.37 (м, 5H, Ph).

ЯМР ^{13}C (м.д. в CDCl_3) для ЭКЭБ: 213.36, 141.80, 128.63, 127.56, 127.53, 69.77, 49.26, 21.77, 13.78 (Дополнительные материалы, рис. S1 и S2).

В работе использовали бидистиллированную Milli-Q воду. Растворители очищали по общепринятым методикам.

Синтез ПВКЛ-ОПЦ-агентов

ПВКЛ-ОПЦ-агенты с разными молярными массами синтезировали RAFT/MADIX-полимеризацией ВКЛ в массе в присутствии инициатора – ДАК ($[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л) и низкомолекулярного агента передачи цепи, ЭКЭБ ($[\text{ЭКЭБ}] = 5.6 \times 10^{-2}$ моль/л), при 60°C в течение 17.5–24.5 ч. Полимеризацию проводили в пробирках Шленка, дегазирование осуществляли повторением циклов замораживания–оттаивания. После полимеризации реакционную смесь охлаждали жидким азотом и растворяли образовавшийся полимер в тетрагидрофуране, полученный раствор по каплям добавляли в диэтиловый эфир и выделяли полимер центрифугированием (11000 об/мин, 10 мин). Полученные ПВКЛ-ОПЦ-агенты хранили в темном месте при $2\text{--}4^\circ\text{C}$, чтобы сохранить их активность [26]. Условия полимеризации ВКЛ и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1.

Синтез ПВИ-ОПЦ-агента

ПВИ-ОПЦ-агент получали RAFT/MADIX-полимеризацией ВИ в массе в присутствии ДАК ($[\text{ДАК}] = 1.1 \times 10^{-2}$ моль/л) и ЭКЭБ ($[\text{ЭКЭБ}] = (3.0\text{--}3.1) \times 10^{-2}$ моль/л) при 60°C в течение 20 ч. Полимеризацию проводили по методике, аналогичной использованной для синтеза ПВКЛ-ОПЦ-агента. После полимеризации реакционную смесь охлаждали жидким азотом и по каплям добавляли в смесь гексана и диэтилового эфира. Полимер выделяли центрифугированием (11000 об/мин, 10 мин). Условия синтеза ПВИ-ОПЦ-агента и его молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 1.

Синтез сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ

Сополимеры ПВКЛ–блок–ПВИ получали RAFT/MADIX-полимеризацией ВИ в присутствии ДАК и ПВКЛ-ОПЦ-агента по методике, подробно описанной в работе [30]. Полимеризацию ВИ ($[\text{ВИ}] = 1.2\text{--}3.2$ моль/л) проводили при 60°C в ДМФА, ТГФ, воде и в смесях ТГФ : вода (50 : 50 мол. %) в присутствии ДАК и ПВКЛ-ОПЦ-агента. Синтезированные полимеры отделяли от непрореагировавших мономеров диализом через мембраны 6–8 кДа (“Spectrum Medical Industries, INC.”, USA) против воды в течение 7 суток и сушили лиофильно. Синтезированы сополимеры ПВКЛ–блок–ПВИ с разной длиной блоков ПВКЛ и с различным содержанием звеньев ВИ (табл. 2 и 3). Состав сополимеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (рис. 1а).

Определение молекулярно-массовых характеристик

Молекулярно-массовые характеристики M_n , M_w и \bar{D} (со)полимеров определяли двумя методами – ГПХ и ЯМР ^1H .

ГПХ-анализ проводили с помощью хроматографической системы “Agilent 1200”, оснащенной изократическим насосом, рефрактометрическим

Таблица 2. RAFT/MADIX-полимеризация ВИ и смеси ВИ–ВКЛ в присутствии ПВКЛ-ОПЦ-агентов в ДМФА ($T = 60^\circ\text{C}$)

Образец	Условия полимеризации				Состав диблок-сополимера, мол. %		ГПХ	
	[ПВКЛ] × 10 ² , моль/л	[ДАК] × 10 ³ , моль/л	[M], моль/л	время, ч	ВКЛ	ВИ	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₁₀) _D	3.0	2.0	1.6	24	86	14	6.3	1.96
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₂₀) _D	3.1	2.5	3.2	24	76	24	7.5	1.76
ВКЛ ₆₂ П(ВКЛ- <i>co</i> -ВИ)*	3.0	2.0	1.2	24	95	5	6.5	1.76
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _D	1.7	1.9	1.6	24	83	17	13.8	1.64
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₀) _D	1.7	1.7	1.6	46	84	16	14.2	1.61
(ВКЛ ₂₅₅ ВИ ₃) _D	1.7	1.5	1.7	24	99	1	–	–

Примечание. Здесь и в табл. 4 и 5 (ВКЛ₂₀₉ВИ₄₃)_D – индекс D относится к среде синтеза (ДМФА) и введен для того, чтобы различать диблок-сополимеры одинакового состава.

*В диблок-сополимере ВКЛ₆₂П(ВКЛ-*co*-ВИ) второй блок – статистический сополимер ВКЛ и ВИ, полученный при исходном соотношении ВКЛ : ВИ = 68 : 32 мол. %.

Таблица 3. RAFT/MADIX-полимеризация ВИ в присутствии ПВКЛ-ОПЦ-агентов в разных растворителях ($T = 60^\circ\text{C}$, [ПВКЛ] = 1.6×10^{-2} моль/л, [ВИ] = 1.5 моль/л)

Образец	Условия полимеризации			Состав диблок-сополимера, мол. %		ГПХ	
	[ДАК] × 10 ⁻³ , моль/л	время, ч	Мольное соотношение ТГФ : Н ₂ O	ВКЛ	ВИ	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₃₁) _T	1.7	24	100:0	87	13	14.0	1.59
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	1.7	24	53:47	83	17	14.0	1.63
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₃₇) _T	1.3	46	56:44	85	15	–	–
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₃₁) _W	2.6	24	0:100	87	13	14.7	1.68

Примечание. Здесь и в табл. 4 и 5 индексы T и W относятся к среде синтеза (ТГФ и его смеси, вода, соответственно) и введены для того, чтобы различать диблок-сополимеры одинакового состава.

детектором и колонкой PLmixC. Элюентом служил 0.03 М раствор LiCl в N-метилпирролидоне, фильтрованный через мембрану Fluorogore 0.45 мкм и дегазированный, скорость потока 0.5 мл/мин, температура 50°C. Для калибровки брали серию монодисперсных полистирольных стандартов. Выбранный элюент растворяет как гомополимеры ВКЛ и ВИ, так и их сополимеры, и обеспечивает режим эксклюзионной хроматографии для всех исследуемых полимеров. Оценка погрешности за счет приборного уширения в виде завышения расчетных полидисперсностей ПС-стандартов составила 15%.

Спектры ЯМР ¹H получали на спектрометре “Bruker Avance 600”, работающем на частоте 600.22 МГц (¹H). В качестве растворителя использовали D₂O и CDCl₃. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м.д.

Величину M_n (ЯМР) для ПВКЛ определяли методом спектроскопии ЯМР ¹H, предполагая, что все полимерные цепи содержат концевую фенильную группу ЭКЭБ, в соответствии с уравнением

$$M_n(\text{ЯМР}) = \frac{H_{\text{ПВКЛ}} M_{\text{ВКЛ}}}{5H_{\text{ЭКЭБ}}}, \quad (1)$$

где $H_{\text{ПВКЛ}}$ и $H_{\text{ЭКЭБ}}$ – интегральные интенсивности одного протона группы –СН основной полимерной цепи при 4.0–4.5 м.д. и пяти протонов С₆Н₅-группы ЭКЭБ при 6.9–7.6 м.д., $M_{\text{ВКЛ}}$ – молекулярная масса ВКЛ. ЯМР ¹H -спектр ПВКЛ₆₂ представлен на рис. 1б.

Теоретические значения M_n^{th} рассчитывали, исходя из предположения, что одна молекула

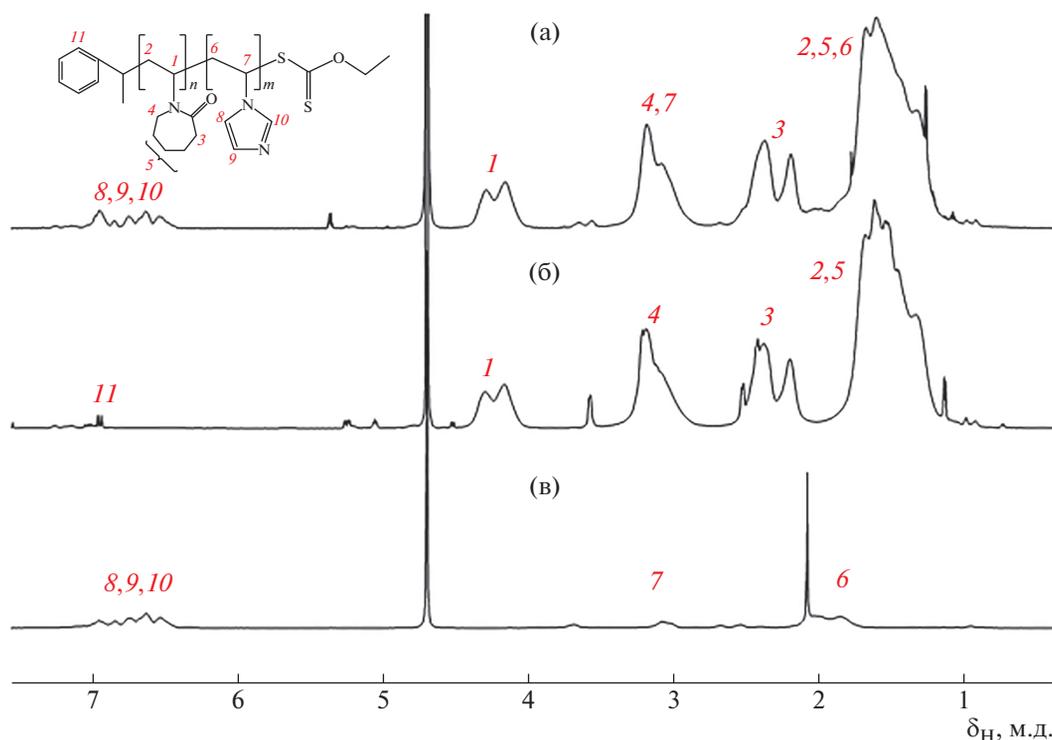


Рис. 1. ЯМР ¹Н-спектры ВКЛ₆₂ВИ₁₀ (а), ПВКЛ₆₂ (б) и ПВИ₃₅ (в), полученных RAFT/MADIX-полимеризацией D₂O. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ЭКЭБ приводит к росту одной полимерной цепи по уравнению

$$M_n^{th} = M_{ЭКЭБ} + \frac{v[VКЛ]_0 M_{ВКЛ}}{[ЭКЭБ]_0} \quad (2)$$

Здесь $M_{ЭКЭБ}$ и $M_{ВКЛ}$ – молярные массы ЭКЭБ и ВКЛ, $[ЭКЭБ]_0$ и $[ВКЛ]_0$ – исходные концентрации ЭКЭБ и ВКЛ, v – конверсия мономера.

Синтезированные диблок-сополимеры обозначены как ВКЛ_nВИ_m (ВКЛ и ВИ) означают звенья ВКЛ и ВИ; степень полимеризации ПВКЛ-блока $n = M_n(\text{ЯМР})/139$, где 139 – молярная масса ВКЛ, $M_n(\text{ЯМР})$ – среднечисленная молярная масса ПВКЛ, определенная методом ЯМР ¹Н, степень полимеризации ПВИ-блока m вычислена, исходя из содержания ВИ звеньев в сополимере, полученном методом ЯМР ¹Н.

Скорость полимеризации ВКЛ рассчитывали по уравнению

$$V = v \times \frac{[ВКЛ]_0}{t} = \frac{M_n(\text{ЯМР})}{M_n^{th}} \times \frac{[ВКЛ]_0}{t} \quad (3)$$

(t – время полимеризации, v – конверсия ВКЛ, M_n^{th} – теоретическое значение M_n при $v = 100\%$).

Статическое и динамическое рассеяние света

Эксперименты по статическому и динамическому рассеянию света проводили с помощью спектрометра “PhotoCor Complex” (“PhotoCor Instruments”, Россия), оснащенного гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм, 10 мВт) в качестве источника света и псевдо-кросс-корреляционной системой счета фотонов, что позволило избежать искажений коррелограмм в результате послеимпульсов фотоумножителя при малых временах запаздывания и измерить значения R_h вплоть до ~1 нм. Коррелятор реального времени использовали в логарифмической конфигурации. Измерения проводили в разбавленных растворах в диапазоне углов рассеяния 30°–140°. Распределения по времени затухания τ и гидродинамическому радиусу получали с помощью метода обратного преобразования Лапласа с использованием регуляризации (CONTIN). В случаях, когда функция распределения описывалась суммой двух отдельных компонентов (быстрой и медленной моды), кажущиеся коэффициенты самодиффузии D определялись для каждой моды с помощью соотношения $D = 1/\tau q^2$, где τ – время релаксации, $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния, n – показатель преломления растворителя, θ – угол рассеяния. Соответствующие гидродинамические радиусы R_h рассчитывали по уравнению Стокса–Эйнштейна $R_h = kT/6D\pi\eta$ (k – постоян-

ная Больцмана, η – вязкость растворителя). Радиус инерции агрегатов R_g находили согласно соотношениям Зимма или Гинье [31] из угловых зависимостей интенсивности рассеянного света, нормированных на относительный вклад медленной моды. Кажущуюся молярную массу M^{app} оценивали по тем же соотношениям, используя полную интенсивность рассеяния, полную концентрацию и значения dn/dc для ПВКЛ при разной температуре (0.181 при $T = 25^\circ\text{C}$ и 0.232 при $T = 33$ и 37°C) [15].

Точки помутнения T_{cp} термочувствительных полимеров определяли из температурных зависимостей рассеяния света по началу резкого роста интенсивности рассеянного света I . Эти кривые измеряли под углом рассеяния 90° с температурным интервалом 1°C при медленной скорости нагревания (0.3 град/мин). Для достижения равновесной температуры в измерительной ячейке и постоянного значения интенсивности измерения при каждой температуре проводили с задержкой в 10 мин, поэтому значения T_{cp} можно считать близкими к температурам фазового разделения или точкам бинодали.

Гидролиз НФП

Реакцию гидролиза НФП в присутствии сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ изучали путем измерения оптической плотности окрашенного продукта *n*-нитрофенола (408 нм) в интервале $25\text{--}45^\circ\text{C}$ в зависимости от времени. Кинетические измерения проводили при концентрации НФП, равной 0.2 ммоль/л в 0.05 М буферном растворе трис(гидроксиметил)аминометана (ТРИС)/НСI при pH 7.4. Концентрация сополимера варьиро-

валась от 0.29 до 1.38 ммоль/л относительно содержания имидазольных групп. Скорость реакции рассчитывали с использованием уравнения [22, 25]

$$V = \frac{(dD/dt)}{(\epsilon F)}, \quad (4)$$

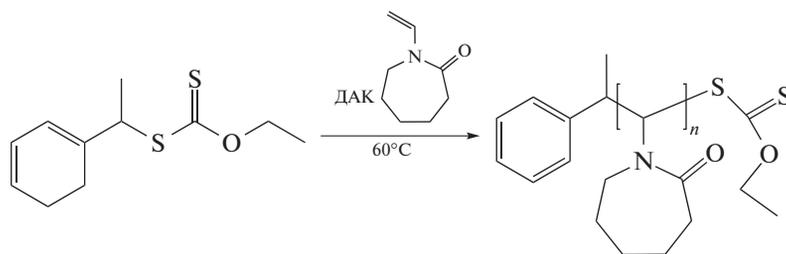
где dD/dt – начальный наклон зависимости оптической плотности от времени, ϵ – коэффициент экстинкции *n*-нитрофенола в депротонированной форме $\epsilon = 18\,500$ л/моль см, F – доля *n*-нитрофенола в депротонированной форме при 7.4 ($F = 0.6$ по данным спектрофотометрии).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

RAFT/MADIX-полимеризация ВКЛ и ВИ

Сополимеры ПВКЛ–блок–ПВИ получены двустадийной RAFT/MADIX-сополимеризацией ВКЛ и ВИ. На первой стадии синтезировали ПВКЛ-ОПЦ-агенты полимеризацией ВКЛ в присутствии ДАК в качестве инициатора и ЭКЭБ в качестве низкомолекулярного ОПЦ-агента. ЭКЭБ был выбран по двум причинам. Во-первых, ранее было показано, что в присутствии ЭКЭБ полимеризация ВКЛ в массе, инициированная ДАК при молярном соотношении [ЭКЭБ] : [ДАК] = 5 : 1, протекает контролируемым образом с образованием ПВКЛ, имеющего довольно узкое молекулярно-массовое распределение ($D = 1.24$) [23]. Во-вторых, ПНИПА-ОПЦ-агент с концевой 1-(О-этилксантил)этильной группой известен как эффективный макро-ОПЦ-агент при RAFT/MADIX-полимеризации ВИ [21].

RAFT/MADIX-полимеризацию ВКЛ



проводили в массе при 60°C . Концентрацию ДАК, составляющую 1×10^{-2} моль/л, поддерживали постоянной. Концентрация ЭКЭБ варьировалась от 1.8 до 3.1×10^{-2} моль/л, чтобы синтезировать ПВКЛ-ОПЦ-агенты с различной молярной массой. Изменение молярной массы (длины цепи) ПВКЛ-блока в диблок-сополимере может позволить, с одной стороны, контролировать температуру фазового перехода диблок-сополимера, а, с другой стороны, найти наиболее эффективный макро-ОПЦ-агент для RAFT/MADIX-полимеризации ВИ.

На рис. 16 показан ЯМР ^1H -спектр ПВКЛ₆₂. Сигналы с химическими сдвигами при 4.46–3.96 м.д. (1), 2.77–3.46 м.д. (4), 2.63–2.02 м.д. (3) и 1.90–1.17 м.д. (2, 5) относятся к одному протону группы –CH, двум протонам –COCH₂ группы, двум протонам –NCH₂ группы, шести протонам группы –NCCCH₂CH₂CH₂ капролактаманного кольца и двум протонам группы –CH₂ основной полимерной цепи. Сигналы пяти протонов фенильной группы ЭКЭБ находятся в диапазоне 7.31–6.82 (11). Таким образом, спектроскопия ЯМР ^1H проде-

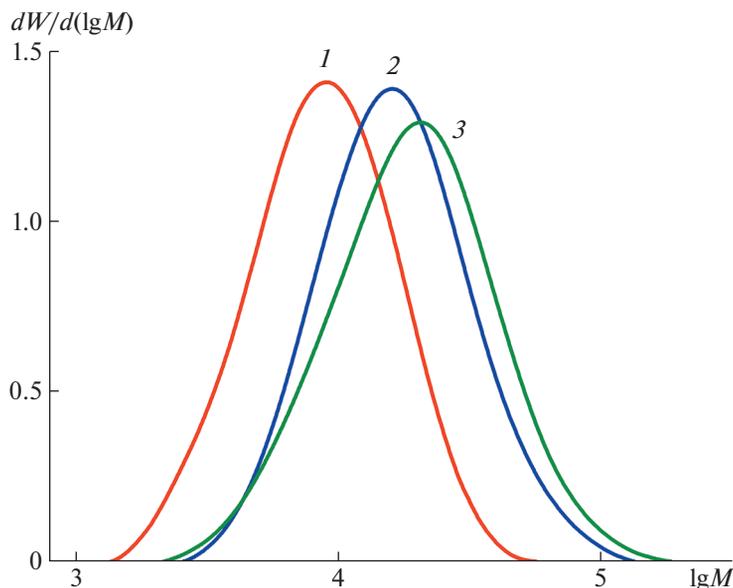


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения ПВКЛ₆₂ (1), ПВКЛ₂₀₉ (2) и ПВКЛ₂₅₅ (3), синтезированных при разной концентрации ЭКЭБ.

монстрировала включение фрагментов ЭКЭБ в цепи поли-N-винилкапролактама. ЯМР ¹H использовали для определения M_n ПВКЛ по формуле (1) (табл. 1). Видно, что значения M_n (ЯМР) ПВКЛ близки к M_n^{th} . Эти значения используются в дальнейшем для описания длины блока в диблок-сополимере.

Молярные массы (M_w и M_n) и полидисперсность $D = M_w/M_n$ полученных ПВКЛ определяли дополнительно методом ГПХ (табл. 1). Кривые молекулярно-массового распределения ПВКЛ-ОПЦ-агентов, синтезированных при мольном соотношении [ЭКЭБ] : [ДАК] = 1.8, 2.2 и 3.1, представлены на рис. 2. Как показано в табл. 1 и на рис. 2, все ПВКЛ характеризуются относительно низкими значениями полидисперсности ($D = 1.52-1.66$, ГПХ) по сравнению с таковыми для ПВКЛ, полученного радикальной полимеризацией (Дополнительные материалы, табл. S1) в отсутствие ЭКЭБ, но M_n (ГПХ) ниже теоретических значений. Недооценка молярных масс, определенных с помощью ГПХ, была дополнительно подтверждена сравнением M_w (ГПХ) со значениями M_w , найденными с помощью метода статического рассеяния света (СРС) для нескольких образцов ПВКЛ, полученных радикальной полимеризацией (Дополнительные материалы, табл. S1). Тенденция к занижению M_n (ГПХ), определяемого с использованием ПС-стандартов, многократно отмечалась ранее для ПВКЛ и его блок-сополимеров [23, 32, 33].

Как видно на рис. S3 (Дополнительные материалы), зависимость экспериментального M_n (ЯМР) ПВКЛ от отношения [ВКЛ] : [ЭКЭБ] при примерно одинаковой конверсии $v \approx 50\%$ является линейной (коэффициент корреляции 0.95), как и прогнозируется теоретически в соответствии с формулой (2). Полученные данные позволяют предположить, что полимеризация ВКЛ с ЭКЭБ в качестве ОПЦ-агента протекает по механизму RAFT/MADIX-полимеризации.

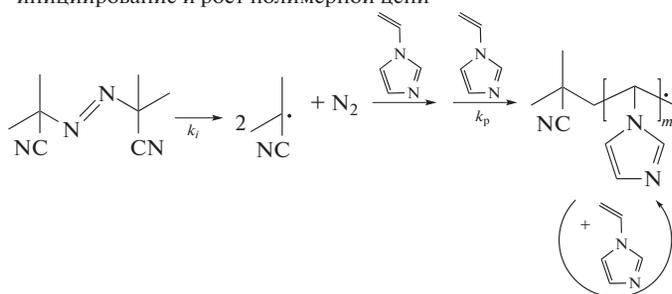
Чтобы определить последовательность стадий синтеза диблок-сополимеров, был проведен ряд опытов по полимеризации ВКЛ с использованием ПВИ-ОПЦ-агента, полученного RAFT/MADIX-полимеризацией (ПВИ₃₅, табл. 1). Мы обнаружили, что полимеризация ВКЛ, инициированная ДАК, ингибируется ПВИ-ОПЦ-агентом. Неспособность ПВИ-ОПЦ-агента повторно инициировать полимеризацию ВКЛ, вероятно, связана с высокой стабильностью интермедиатов ПВИ к фрагментации [34]. Данное предположение согласуется с тем фактом, что, насколько нам известно, ПВИ никогда не использовался в предыдущих исследованиях в качестве макро-ОПЦ-агента для получения диблок-сополимеров с различными сомономерами, такими как N-изопропилакриламид [21] и стирол [35]. В связи с этим в настоящей работе мы использовали образцы ПВКЛ в качестве макро-ОПЦ-агентов для синтеза сополимеров ПВКЛ-блок-ПВИ.

Синтез сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ

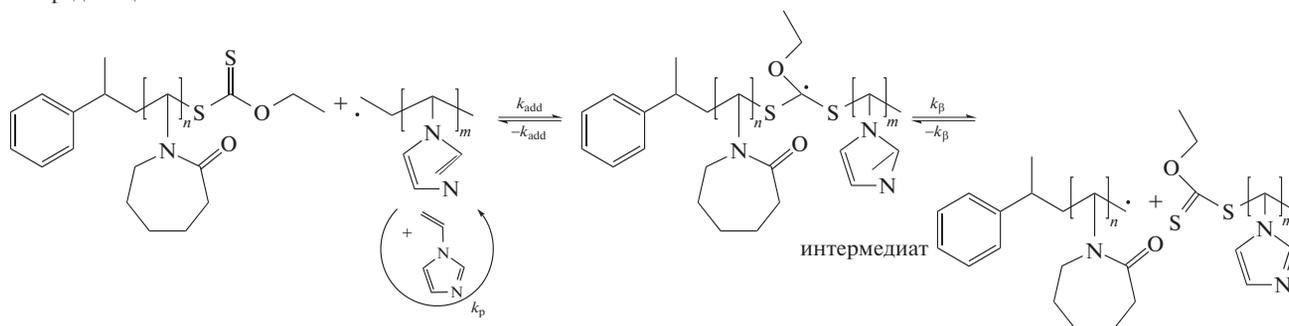
Сополимеры ПВКЛ–блок–ПВИ синтезировали RAFT/MADIX-полимеризацией ВИ или сме-

си ВИ–ВКЛ в присутствии ДАК и ПВКЛ-ОПЦ-агентов разной молярной массы в ДМФА, ТГФ, воде и в смесях ТГФ–вода.

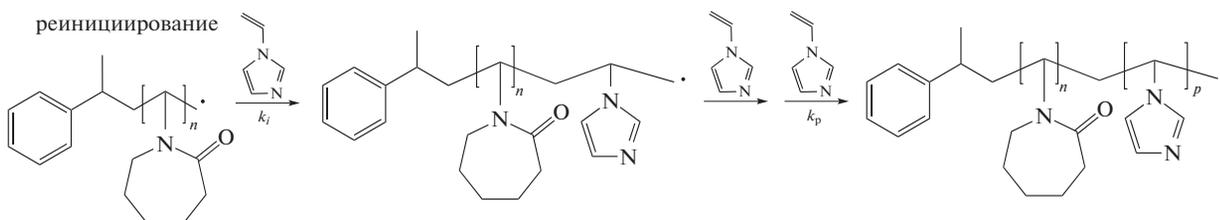
иницирование и рост полимерной цепи



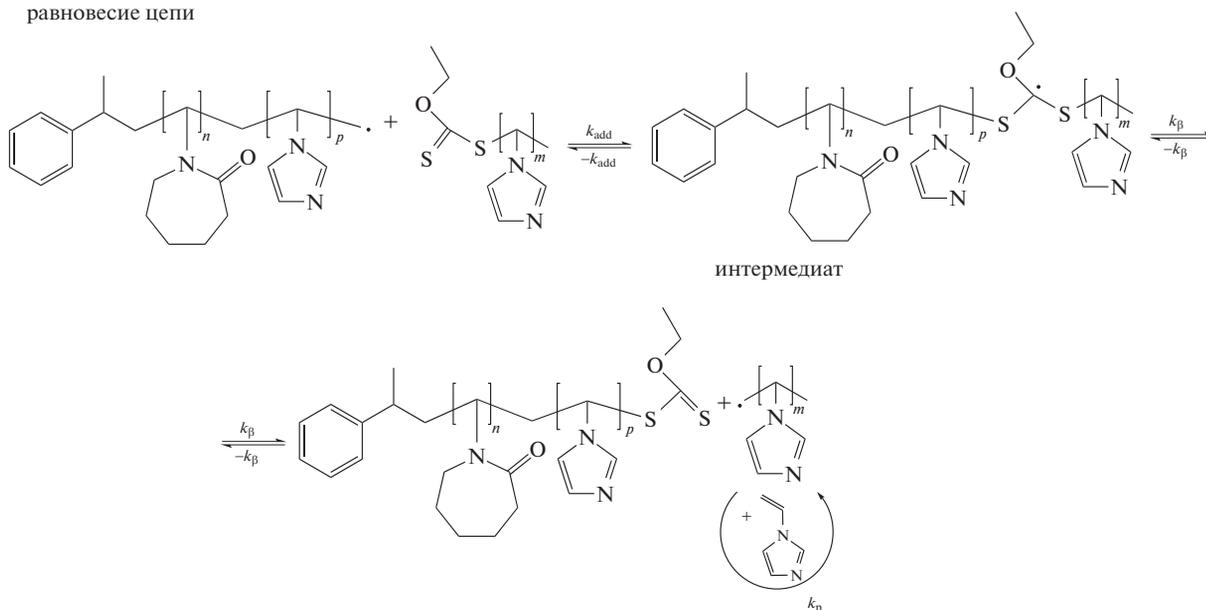
передача цепи



реиницирование



равновесие цепи



В табл. 2 и 3 показаны условия реакции и характеристики полученных продуктов.

Молекулярные характеристики диблок-сополимеров, синтезированных в ДМФА при 60°C,

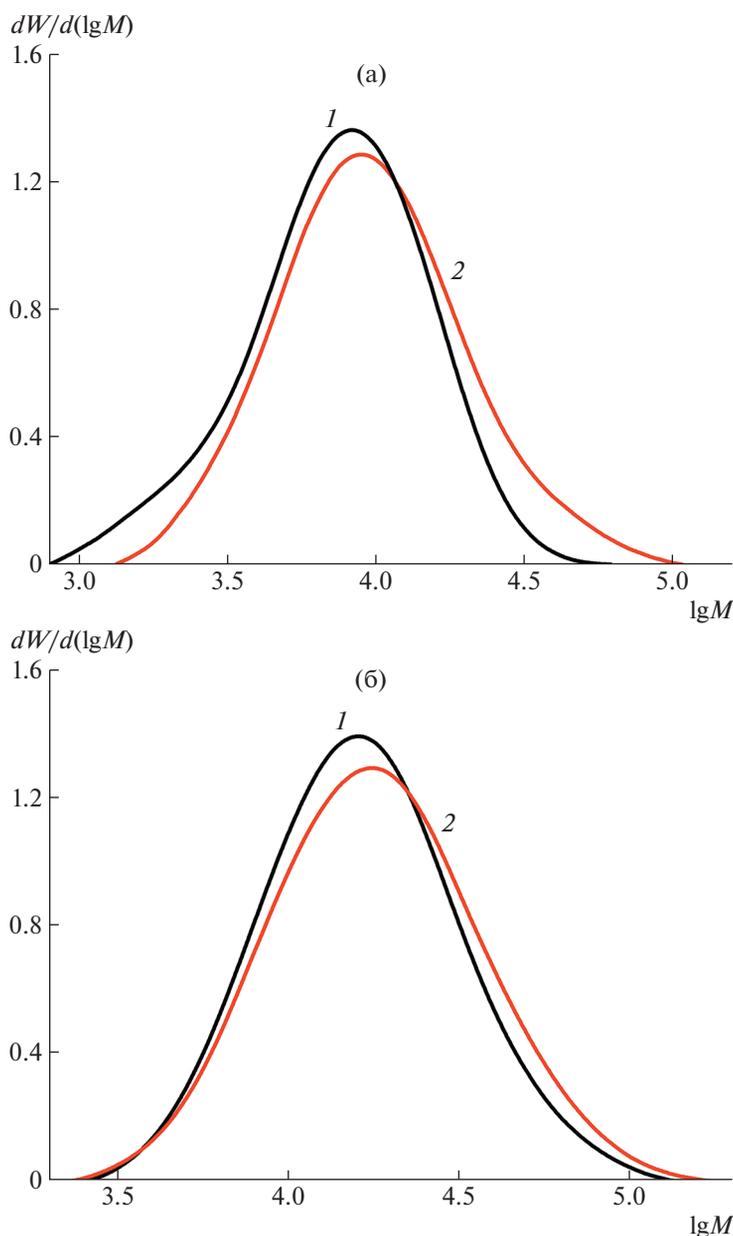


Рис. 3. Сравнение кривых молекулярно-массового распределения ПВКЛ-ОПЦ-агентов и полученных на их основе сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ. а: 1 – ПВКЛ₆₂, 2 – (ВКЛ₆₂ВИ₂₀)_D; б: 1 – ПВКЛ₂₀₉, 2 – (ВКЛ₂₀₉ВИ₄₀)_D.

представленные в табл. 2, и кривые ММР (рис. 3) позволяют сделать вывод, что в выбранных условиях полимеризация ВИ с ПВКЛ₆₂ и ПВКЛ₂₀₉ в качестве ОПЦ-агентов протекает как псевдоживой процесс. Кажущиеся ММР продуктов полимеризации ВИ унимодальны и симметричны, но их максимумы лишь немного смещены в сторону более высоких молярных масс по сравнению с таковыми для макро-ОПЦ-агента. Поскольку кривые ГПХ базируются на гидродинамическом объеме макромолекул, на них влияют конформации цепи и качество растворителя. Если диблок-со-

полимеры имеет более компактную конформацию по сравнению с гомополимерами, мы можем получить заниженные кажущиеся значения ММ. Как видно из табл. 2 и 3, M_n (ГПХ) диблок-сополимеров существенно ниже, чем M_n (ЯМР), определенные, как описано ниже. Возможные причины компактизации исследуемых диблок-сополимеров будут обсуждаться в следующем разделе, посвященном самосборке под действием температуры.

В качестве примера на рис. 1а представлен спектр ЯМР ¹H образца ВКЛ₆₂ВИ₁₀. Сравнение с

ЯМР ^1H -спектрами ПВКЛ (рис. 1б) и ПВИ (рис. 1в) показывает, что блоки ПВКЛ и ПВИ можно различать по сигналам, появляющимся при 4.46–3.96 (I) м.д. для исходного блока ПВКЛ и при 7.3–6.5 м.д. (8, 9, 10) для добавленного блока ПВИ. Состав диблок-сополимеров (мол. %) каждого мономера оценивали по величине интегралов протонов имидазольного цикла звеньев ВИ и протона –СН-группы ПВКЛ:

$$[\text{ВИ}] = \frac{N_{\text{ВИ}}}{3N_{\text{ВКЛ}} + N_{\text{ВИ}}} \times 100,$$

$$[\text{ВКЛ}] = \frac{N_{\text{ВКЛ}}}{\frac{N_{\text{ВИ}}}{3} + N_{\text{ВКЛ}}} \times 100,$$

где $N_{\text{ВИ}}$ и $N_{\text{ВКЛ}}$ – интегральные интенсивности сигналов, характеризующих три протона имидазольной группы и один протон –СН– основной цепи ПВКЛ. Эти данные были использованы для расчета M_n (ЯМР) блоков ПВИ и диблок-сополимеров (табл. 2, 3), а также среднечисленных степеней полимеризации блоков, $\text{ВКЛ}_n\text{ВИ}_m$, используемых для идентификации диблок-сополимеров в дальнейшем.

Сравнение образцов $\text{ВКЛ}_{62}\text{ВИ}_{10}$ и $\text{ВКЛ}_{62}\text{ВИ}_{20}$ показывает, что удвоение концентрации мономера в исходной реакционной смеси при сохранении других условий реакции приблизительно одинаковыми приводит к удвоению длины цепи ПВИ.

В аналогичных условиях RAFT/MADIX-сополимеризация ВИ и ВКЛ при их соотношении в реакционной смеси $[\text{ВКЛ}] : [\text{ВИ}] = 68 : 32$ мол. % протекает с образованием сополимера $\text{ВКЛ}_{62}\text{—П(ВКЛ—co—ВИ)}$ и также характеризуется унимодальной кривой ММР. Однако, если при полимеризации ВИ относительное количество ДАК увеличивали до $\geq 3 \times 10^{-3}$ моль/л, наблюдались бимодальные кривые ММР (Дополнительные материалы, рис. S4), содержащие относительно высокомолекулярный пик, который, вероятно, относится к ПВИ, образовавшемуся в результате радикальной полимеризации.

Полимеризация ВИ в присутствии ПВКЛ-ОПЦ-агента протекает со значительным индукционным периодом продолжительностью не менее 16 ч, что часто наблюдается в RAFT/MADIX-процессах [23]. Особенностью исследуемого синтеза диблок-сополимеров является ограниченная конверсия мономера. Максимальная конверсия ВИ, достигнутая за 24 ч при использовании ПВКЛ_{62} в качестве макро-ОПЦ, составила 30–31% ($(\text{ВКЛ}_{62}\text{ВИ}_{10})_{\text{D}}$ и $(\text{ВКЛ}_{62}\text{ВИ}_{20})_{\text{D}}$). Более того, предельная конверсия ВИ снижалась с увеличением длины цепи макро-ОПЦ-агента, так что при использовании ПВКЛ_{209} через 24 ч конверсия стала 23% (сополимер $(\text{ВКЛ}_{209}\text{ВИ}_{43})_{\text{D}}$). Как видно из

сравнения сополимеров $(\text{ВКЛ}_{209}\text{ВИ}_{43})_{\text{D}}$ и $(\text{ВКЛ}_{209}\text{ВИ}_{40})_{\text{D}}$, увеличение продолжительности полимеризации ВИ с 24 до 46 ч не влияет на конверсию мономера и, следовательно, на состав образующихся диблок-сополимеров. Дальнейшее повышение молярной массы макро-ОПЦ-агента M_n (ЯМР) до 35.5×10^3 (ПВКЛ_{255}) привело к снижению конверсии ВИ до величины не более 1%. Полимеризацию ВИ в присутствии ПВКЛ_{255} проводили при концентрациях ДАК от 1.5 до 2.0×10^{-2} моль/л в течение 3–24 ч. Во всех случаях содержание звеньев ВИ в продуктах реакции не превышало 1 мол. %. В табл. 2 в качестве примера показаны условия получения и характеристики сополимера $(\text{ВКЛ}_{255}\text{ВИ}_3)_{\text{D}}$.

Для сравнения мы провели серию полимеризаций ВИ с использованием ПВКЛ_{209} в качестве макро-ОПЦ-агента в слабом полярном ТГФ ($\epsilon = 7.4$), в водной среде ($\epsilon = 81.0$) и в смесях ТГФ : вода (примерно 50 : 50 мол. %). Использование водных сред для получения полимеров вместо летучих органических растворителей считается предпочтительным с точки зрения защиты окружающей среды. Обнаружено, что природа реакционной среды практически не повлияла на состав ПВКЛ—блок—ПВИ сополимеров (табл. 3). Содержание звеньев ВИ в любом продукте осталось равным $15 \pm 2\%$.

Одной из возможных причин наблюдаемого замедления скорости полимеризации ВИ при повышении молярной массы ПВКЛ—ОПЦ—агентов , а также обнаруженного ограничения конверсии ВИ в каждом из использованных растворителей может быть ассоциативное поведение ПВКЛ—ОПЦ—агентов и сополимеров ПВКЛ—блок—ПВИ в среде полимеризации. Чтобы получить представление о возможных структурных превращениях в реакционных средах, была проведена серия модельных экспериментов методом динамического рассеяния света (ДРС). Разбавленные растворы (2 мг/мл) ПВКЛ и сополимеров $(\text{ВКЛ}_{209}\text{ВИ}_{43})_{\text{T}}$ и $(\text{ВКЛ}_{62}\text{ВИ}_{20})_{\text{D}}$ были приготовлены в растворителях, использованных для полимеризации ВИ, и проанализированы с помощью ДРС. В полярном органическом растворителе ДМФА мы наблюдали молекулярно-дисперсный раствор исходного ПВКЛ—ОПЦ—агента и частично агрегированные растворы сополимеров ПВКЛ—блок—ПВИ как при 25, так и при 55°C (Дополнительные материалы, рис. S5). Диблок-сополимеры оказались не растворимы как в ТГФ, так и в ТГФ : H_2O (50 : 50 мол. %), т.е. в средах, которые являются нерастворителями также для ПВИ при комнатной и при повышенной температурах. ПВКЛ—ОПЦ—агент , напротив, молекулярно растворим в этих средах. В чистой воде ПВКЛ и сополимеры ПВКЛ—блок—ПВИ были частично агрегированы в разбавленных растворах

Таблица 4. Точки помутнения T_{cp} образцов ПВКЛ и диблок-сополимеров в разных растворителях

Образец	T_{cp} , °C				
	H ₂ O		ТРИС/НСI, 0.05 М, рН 7.4	KH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄ , 0.05 М, рН 7.0	
	1 мг/мл	2 мг/мл	1 мг/мл	0.25 мг/мл	1 мг/мл
ПВКЛ ₂₉	–	46	–	–	–
ПВКЛ ₆₂	40	38	39	–	–
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₁₀) _D	41	–	41	40	38
ВКЛ ₆₂ П(ВКЛ–co–ВИ)	–	–	41	–	–
(ВКЛ ₆₂ -ВИ ₂₀) _D	41	–	–	40	38
ПВКЛ ₂₀₉	–	–	38	–	–
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	37.5	–	38	–	–

при 25°C и подвергались фазовому разделению при температуре выше 40°C, как будет показано в следующем разделе. Таким образом, все использованные растворители приводят к той или иной негомогенности при переходе от исходного ПВКЛ к диблок-сополимеру, что свидетельствует в пользу предположения о микрогетерогенности реакционной системы. Понятно, что состав модельных растворов в экспериментах ДРС не идентичен средам полимеризации: концентрация полимеров при RAFT/MADIX-полимеризации ВИ была примерно на два порядка выше, дополнительно присутствовало некоторое количество мономера ВИ. В связи с этим анализ структуры реакционной массы и ее взаимосвязи с ограничениями процесса полимеризации должен стать предметом специального исследования.

Температурно-индуцированная самосборка в разбавленных водных растворах ПВКЛ и сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ. Исследование методом рассеяния света

В этом разделе мы рассмотрим температурно-индуцированную самосборку синтезированных выше ПВКЛ и диблок-сополимеров и природу их структурной перестройки. Температурно-чувствительное поведение ПВКЛ и диблок-сополимеров изучали в водных и водно-солевых буферных растворах с использованием метода СРС-ДРС.

Прежде всего проанализируем влияние длины блоков ПВКЛ и ПВИ, а также состава растворителя на температуру фазового перехода, которая оценивается по точке помутнения T_{cp} . Эти значения для ПВКЛ и приготовленных на их основе диблок-сополимеров приведены в табл. 4, примеры кривых интенсивности рассеяния показаны на рис. 4а и 5а. Значения T_{cp} как ПВКЛ, так и диблок-сополимеров уменьшаются с увеличением концентрации раствора, что характерно для ле-

вой ветви бинадали. Как видно из табл. 4, зависимость T_{cp} от молекулярной массы для ПВКЛ демонстрирует тенденцию к снижению при увеличении M_n в соответствии с закономерностями поведения систем с НКТС первого типа. Существенное снижение T_{cp} наблюдали при переходе от ПВКЛ₂₉ к ПВКЛ₆₂, дальнейшее увеличение длины цепи от ПВКЛ₆₂ до ПВКЛ₂₀₉ лишь незначительно изменяет T_{cp} . Ранее неоднократно отмечалось, что концевые группы, являющиеся фрагментами ОПЦ-агентов, могут оказывать влияние на термочувствительное поведение короткоцепных полимеров с НКТС [36–39]. Так, было показано, что высоко гидрофобные трифенилметильные, октадецильные или бензильные концевые группы приводят к обратной молекулярно-массовой зависимости T_{cp} (ее повышению при увеличении M_n) [37, 40, 41]. Видно, что гидрофобность концевых групп, возникших от использованного в нашей работе ЭКЭБ, не настолько велика, чтобы изменить нормальное направление молекулярно-массовой зависимости T_{cp} , но она может ослабить эту зависимость, снизив T_{cp} наиболее коротких цепей.

Как видно из табл. 4 и рис. 4а, значения T_{cp} диблок-сополимеров на основе ПВКЛ₆₂ на 1–2 градуса выше по сравнению с ПВКЛ, из которых они были получены. В случае более длинного ПВКЛ-блока не обнаружено различия в T_{cp} между ПВКЛ и диблок-сополимером. Увеличение длины ПВИ блока в паре (ВКЛ₆₂-ВИ₂₀)_D и (ВКЛ₆₂-ВИ₁₀)_D не привело к изменению T_{cp} . Сравнение значений T_{cp} ряда диблок-сополимеров, определенных в разных растворителях, показывает, что эта температура зависит от состава растворителя, изменяясь в ряду вода ≥ ТРИС/НСI ≥ KH₂PO₄/Na₂HPO₄. Такое различие согласуется с литературными данными о дестабилизирующем действии солей

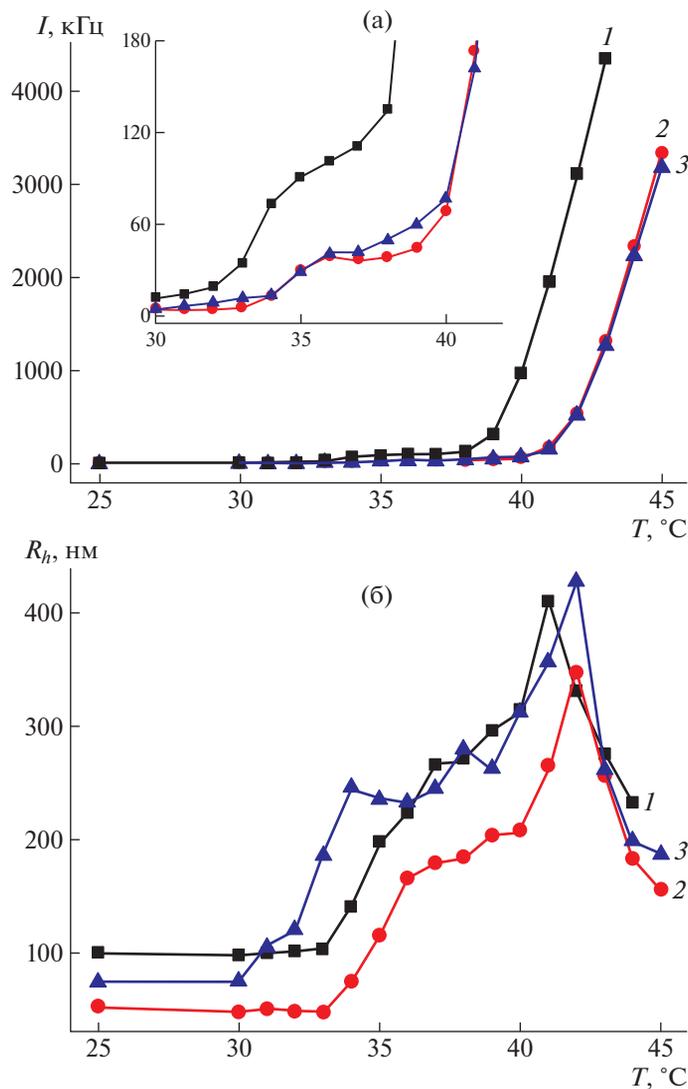


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света (а) и гидродинамического радиуса рассеивающих частиц (агрегатов) (б) в растворах ПВКЛ₆₂ (1), (VKЛ₆₂VI₁₀)_D (2), и VKЛ₆₂П(VKЛ-co-VI) (3) в 0.05 М ТРИС/НСI, рН 7.4, концентрация 1 мг/мл. Здесь и на рис. 5 на вставке показано изменение интенсивности рассеянного света в крупном масштабе.

на ПВКЛ-гидратный комплекс [42], где показано, что анион H_2PO_4^- является наиболее сильным дестабилизирующим агентом.

Рассмотрим более подробно температурно-индуцированную самосборку в растворах ПВКЛ и диблок-сополимеров с использованием подхода СРС-ДРС. На вставках на рис. 4а, 5а видны двухступенчатые изменения интенсивности рассеяния, характерные для всех исследованных ПВКЛ и диблок-сополимеров (дополнительные примеры приведены на рис. S6). Первая стадия ограниченного роста интенсивности рассеяния ниже T_{cp} и выше θ -температуры ПВКЛ сопровождается ростом R_h рассеивающих частиц (рис. 4б, 5б). При концентрации $c \geq 1$ мг/мл (рис. 4б) при

всех температурах использовали значения R_h агрегатов, при более низкой концентрации, 0.25 мг/мл (рис. 5б), до первой стадии роста интенсивности агрегации не было обнаружено, и в этой области температур на графике используются R_h макромолекул. При температурах T_{cp} наблюдался резкий рост значений R_h , который сменялся их уменьшением (рис. 4б, 5б) одновременно с дальнейшим увеличением интенсивности рассеяния. Это уменьшение можно объяснить несколькими причинами: уплотнением агрегирующихся частиц и явлением множественного рассеяния света в опалесцирующих системах и/или постепенным осаждением более тяжелых частиц.

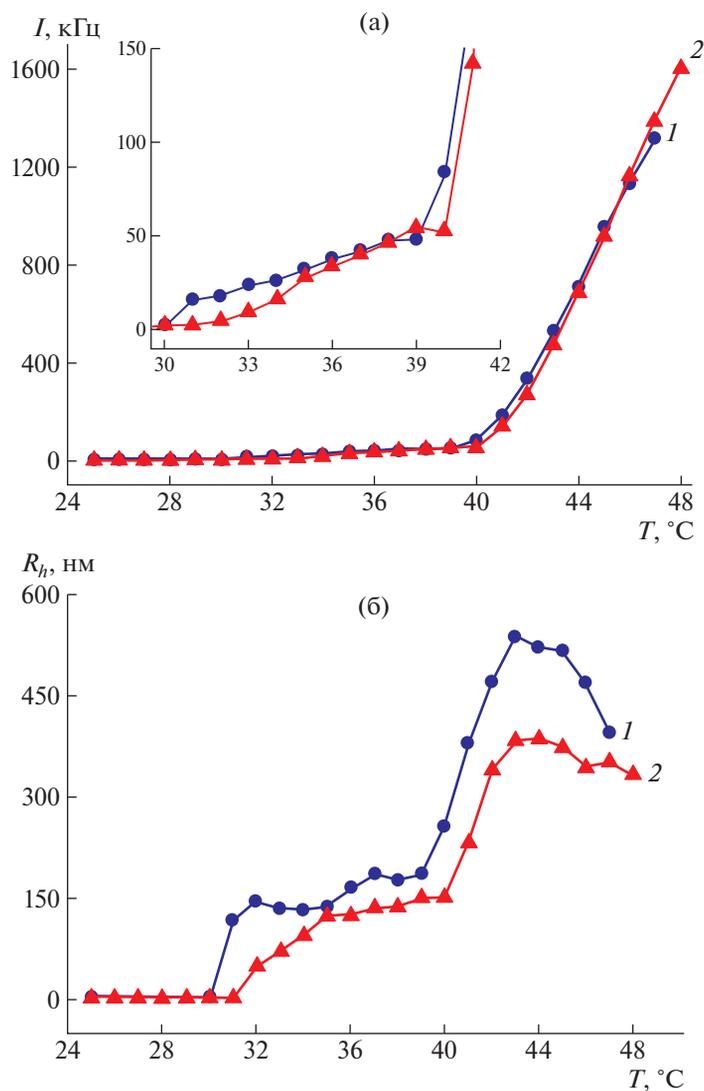


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света (а) и гидродинамического радиуса рассеивающих частиц (б) в растворах $(\text{VKL}_{62}\text{VI}_{10})_{\text{D}}$ (1) и $(\text{VKL}_{62}\text{VI}_{20})_{\text{D}}$ (2) в 0.05 М $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, рН 7.0, концентрация 0.25 мг/мл.

Распределения интенсивности рассеяния по размеру частиц, представленные на рис. 6 и 7, иллюстрируют структурные превращения в растворах при разной температуре: при 25 $^{\circ}\text{C}$; при температуре, соответствующей первой стадии структурного превращения ниже $T_{\text{ср}}$; и выше $T_{\text{ср}}$. При 25 $^{\circ}\text{C}$ распределение по размерам бимодально и состоит из двух мод, относящихся к отдельным макромолекулам и их агрегатам, значения R_h которых различаются примерно в 10–30 раз. Значения R_h , соответствующие разным модам, и отношения интенсивностей рассеяния от макромолекул и агрегатов $A^{\text{mol}}/A^{\text{agg}}$ показаны в табл. 5. (Распределение по размерам для PVKL_{29} при 25 $^{\circ}\text{C}$ не может быть измерено из-за слишком низкой интенсивности рассеяния в растворах этого

короткоцепного полимера.) Следует отметить, что, учитывая большую разницу в размерах макромолекул и агрегатов, массовая доля агрегатов w^{agg} , вклад которых в интенсивность рассеяния высок, может быть очень малой, поскольку интенсивность рассеянного света связана с размером частиц соотношением $I \sim w \times R^a$, где $1 < a \leq 3$ в зависимости от структуры частиц.

Отметим, что тенденция к частичной агрегации в разбавленных растворах ПВКЛ, ПНИПА и других полимеров с НКТР и их блок-сополимеров при комнатной температуре не является уникальной особенностью наших объектов и часто наблюдалась ранее [39, 43–45]. Для довольно короткоцепных полимеров это объясняли влиянием гидрофобных концевых групп [39, 43]. Если

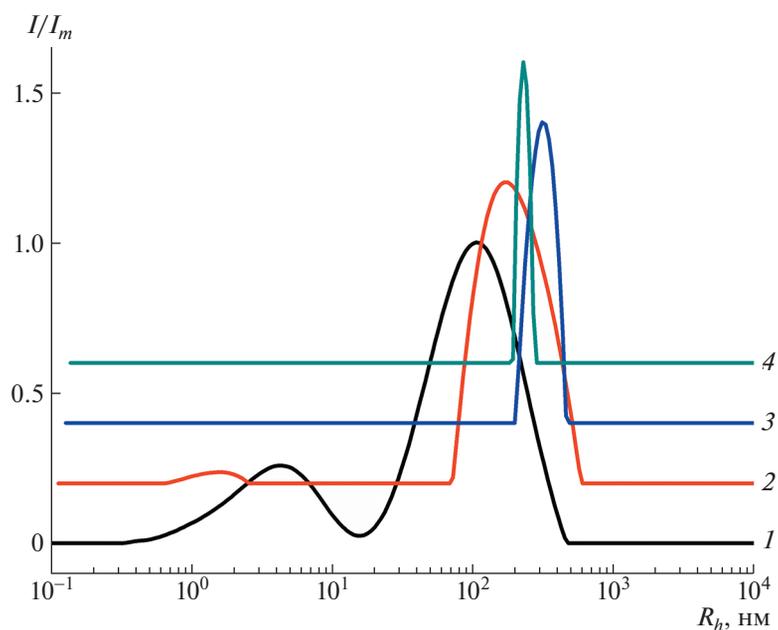


Рис. 6. Распределение по размерам рассеивающих частиц ПВКЛ₆₂ в 0.05 М ТРИС/НСІ, рН 7.4, в зависимости от температуры: 1 – при 25°C; 2 – в области глобулярных агрегатов при 36°C; 3, 4 – вблизи температуры фазового расслоения 40 (3) и 44°C (4). Концентрация 1 мг/мл.

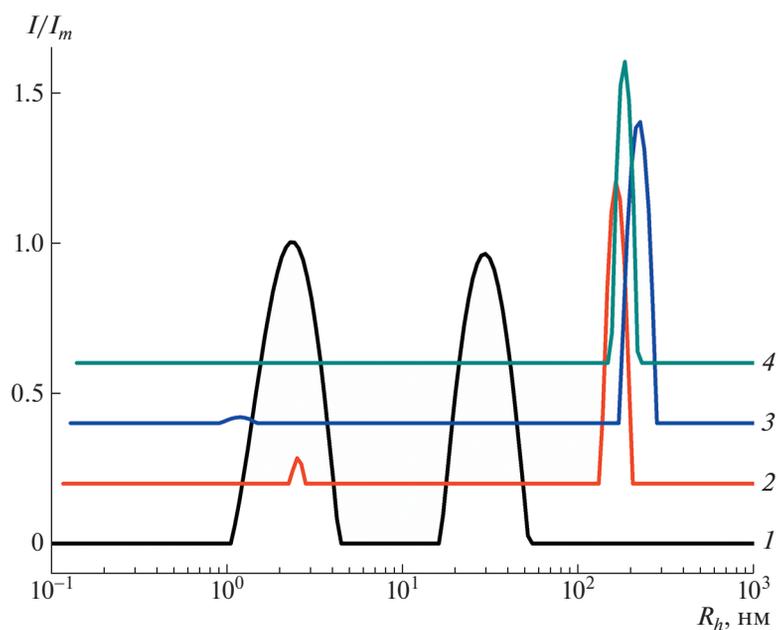


Рис. 7. Распределение по размерам рассеивающих частиц диблок-сополимера (VKЛ₆₂VI₁₀)_D в 0.05 М ТРИС/НСІ, рН 7.4, в зависимости от температуры: 1 – при 25°C; 2 – в области глобулярных агрегатов при 36°C; 3, 4 – вблизи температуры фазового расслоения 40 (3) и 44°C (4). Концентрация 1 мг/мл.

мы сравним отношения A^{mol}/A^{agg} для образцов ПВКЛ с разной длиной цепи (ПВКЛ₆₂ и ПВКЛ₂₀₉, табл. 5), мы увидим, что в случае более длинной цепи ПВКЛ вклад агрегатов в рассеяние света

меньше. Это позволяет предположить влияние этилбензольных групп от ЭКЭБ на гидрофобно-гидрофильный баланс макромолекул. Сравнивая агрегационное поведение ПВКЛ и диблок-

Таблица 5. Характеристики макромолекул и агрегатов при разной температуре

Образец	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	R_h^{mol} , нм	R_h^{agg} , нм	R_g^{agg} , нм	$(R_g/R_h)^{agg}$	M_w^{app}	$(A^{mol}/A^{agg})^*$
ПВКЛ ₆₂	ТРИС/НСI	25	4.0	101*	—	—	—	20/80
ПВКЛ ₆₂	ТРИС/НСI	36	1.5	195*	—	—	—	5/95
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₁₀) _D **	ТРИС/НСI	25	2.3	52	70	1.35	1.5×10^5	53/47
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₁₀) _D ***	ТРИС/НСI	37	1.2	246	247	1.0	2.2×10^7	3/97
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₂₀) _D **	КН ₂ РО ₄ /Na ₂ НРО ₄	25	4.4	103	116	1.13	3.3×10^5	15/85
(ВКЛ ₆₂ ВИ ₂₀) _D ***	КН ₂ РО ₄ /Na ₂ НРО ₄	33	3.5	194	148	0.76	1.1×10^7	3/97
ПВКЛ ₂₀₉	ТРИС/НСI	25	5.7	60*	—	—	—	86/14
ПВКЛ ₂₀₉	ТРИС/НСI	36	2.3	186*	—	—	—	8/92
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	ТРИС/НСI	25	5.1	60*	—	—	—	82/18
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	ТРИС/НСI	36	3.6	180*	—	—	—	7/93
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	H ₂ O	25	8.2	—	—	—	—	100/0
(ВКЛ ₂₀₉ ВИ ₄₃) _T	H ₂ O	36	3.1	168*	—	—	—	8/92

*Измерено методом рассеяния света под углом 90°.

** R_g^{agg} и M_w^{app} определены методом Зимма и ***методом Гинье.

сополимеров при комнатной температуре, мы видим, что для диблок-сополимеров радиусы R_h^{mol} несколько меньше, чем для соответствующих ПВКЛ (табл. 5, ПВКЛ₆₂ и (ВКЛ₆₂ВИ₁₀)_D, ПВКЛ₂₀₉ и (ВКЛ₂₀₉ВИ₄₃)_T в ТРИС-буфере). Данная особенность может быть, предположительно, связана с термодинамической несовместимостью между двумя водорастворимыми блоками, что приводит к более компактной конформации блок-сополимера. Подобная интерпретация была предложена в работах [44, 46, 47], где изучалось поведение растворов двойных гидрофильных диблок-сополимеров ПЭО–блок–ПВКЛ.

На первой переходной ступени ниже точки помутнения резко уменьшается вклад макромолекул в рассеяние, уменьшаются также значения R_h^{mol} по сравнению с комнатной температурой (табл. 5, рис. 6 и 7). В то же время мы наблюдаем увеличение R_h^{agg} . Все это указывает на сжатие частично дегидратированных цепей ПВКЛ в окрестности НКТС и дополнительную агрегацию коллапсированных цепей и агрегатов до достижения баланса между взаимным притяжением и стерической стабилизацией за счет гидрофильных сегментов, расположенных на внешней поверхности частиц. Подобные полимолекулярные объекты обычно называют мезоглобулами, и они существуют в разбавленных растворах с коллапсированными молекулярными глобулами [11].

Для получения более подробной информации о структуре рассеивающих частиц и их конфор-

мационных превращениях для нескольких диблок-сополимеров были определены размеры агрегатов R_g , R_h , экстраполированные на нулевой угол, и фактор асимметрии R_g/R_h при выбранных температурах ниже температуры первого перехода (25°С) и на первой ступени роста интенсивности рассеяния ниже T_{cp} (табл. 5). Поскольку размер макромолекул с относительно низкой молярной массой слишком мал по сравнению с длиной волны света, невозможно оценить конформации макромолекул и их изменения с использованием значений R_g/R_h . В связи с этим при анализе происходящих в системе изменений, в основном, используются данные о различных размерных характеристиках супрамолекулярных частиц. В отличие от первичных агрегатов при 25°С в области переходных температур супрамолекулярные частицы характеризуются увеличенными размерами и более компактной структурой с коэффициентом асимметрии $R_g/R_h \leq 1$. Кроме того, не обнаружено угловой зависимости кажущихся значений R_h , что характерно при больших размерах ($R_g \approx q^{-1}$) только для сферических частиц. Полученные данные свидетельствуют о конформационной перестройке, приводящей к образованию более компактных мезоглобул, близких по характеристикам к твердой сфере. Этот процесс сопровождается дополнительной агрегацией, которая проявляется в увеличении размера частиц, росте значений кажущейся молярной массы (M_w^{app} , табл. 5) и в существенном уменьшении вклада макромолекул в рассеяние света. Этот

процесс агрегации и структурной перестройки обратим, т.е., при охлаждении раствора его характеристики приближаются к исходным, но не совпадают полностью. Такая тенденция связана с известным влиянием кинетического фактора на образование и распад мезоглобул [11].

Определенные нами структурные характеристики мезоглобул диблок-сополимеров в переходной области температур ниже T_{cp} согласуются с ранее опубликованными В. Асеевым с соавторами [15]. Детальная структурная характеристика мезоглобул ПНИПА, ПВКЛ и поливинилметилового эфира была проведена методом СРС-ДРС. Было показано, что эти три полимера образуют аналогичные стабильные приблизительно сферические агрегаты с фактором асимметрии R_g/R_h около 0.77, которые характеризуются сложной пенообразной морфологией и фрактальной размерностью $D_f = 2.7$.

Явления перехода клубок–глобула в сильно разбавленных растворах высокомолекулярных ПНИПА и ПВКЛ вблизи θ -точки, предшествовавшее фазовому разделению [48–52], а также явление температурно-индуцированного образования мезоглобул в сильно разбавленных растворах термочувствительных полимеров и блок-сополимеров неоднократно наблюдались ранее [15, 21, 33, 53–55] и обосновывались теоретически [11–13]. А именно, двухступенчатое поведение термочувствительных блок-сополимеров на основе ПВКЛ и второго блока, состоящего из статистического сополимера с гидрофильным сомономером N-винилпирролидоном или N-метил-N-винилацетамидом, наблюдали методами рассеяния света и турбидиметрии в работах [53, 54]. Температура первого перехода в мицеллярный раствор T_{cp1} была близка к T_{cp} блока ПВКЛ и выглядела как ступенчатое повышение интенсивности рассеяния и переход от частично агрегированного раствора с рыхлыми агрегатами к мицеллярным системам с более компактными частицами, а вторая точка помутнения T_{cp2} , которая проявлялась в виде резкой потери светопропускания, была близка к T_{cp} сополимера, из которого был приготовлен диблок-сополимер. Спектры ЯМР 1H подтвердили частичную дегидратацию ПВКЛ блока выше T_{cp1} .

Основное отличие наших результатов от результатов цитируемых работ состоит в следующем: мы наблюдали двухступенчатый структурный переход не только для диблок-сополимеров, но и для растворов ПВКЛ, причем температура первого перехода в мезоглобулярный раствор во всех случаях была ниже T_{cp} ПВКЛ блока, но близка к θ -температуре ПВКЛ.

Поведение в растворах, сходное в главных чертах с обнаруженным нами, было описано в работе [44] для сополимера ПЭО₄₄ПНИПА₉₅, полу-

ченного ОПЦ-полимеризацией. При комнатной температуре разбавленные растворы диблок-сополимеров были частично агрегированы. Постепенное увеличение кажущейся величины M_w начиналось вблизи θ -температуры ПНИПА, оно сменялось резким ростом M_w при T_{cp} (42°C). На этой переходной стадии структурная перестройка сопровождалась резким уменьшением размеров агрегатов и постепенным уменьшением фактора асимметрии R_g/R_h , который в итоге выше T_{cp} достиг значений, характерных для сферических частиц. В качестве основного фактора, определяющего указанные особенности, авторы обсуждали несовместимость между блоками ПНИПА и ПЭО. Такая интерпретация согласуется с результатами, приведенными в работе [47], где сочетание флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве зонда, малоуглового рассеяния нейтронов и ДРС было использовано для изучения диблок-сополимеров ПНИПА–блок–ПЭГ. Авторы пришли к выводу, что даже в области температур ниже НКТР блока ПНИПА вода начинает вести себя как селективный растворитель для блока ПЭГ, а перераспределение гидратирующей воды от блоков ПНИПА к блокам ПЭГ приводит к сжатию первых и микрофазовому разделению. В работе [46] ИК-фурье-спектроскопия в сочетании с корреляционным анализом привели к аналогичному выводу для сополимера ПЭО–блок–ПВКЛ: гидрофильная оболочка ПЭО играет роль водопоглощающего губчатого слоя и улавливает вытесненную воду из ядра ПВКЛ.

В некоторых публикациях ступенчатая самосборка диблок-сополимеров под действием температуры объяснялась влиянием концевых групп. Например, в работе [43], сополимер С12–ПЭО–блок–ПНИПА с довольно короткими блоками продемонстрировал две ступени на кривых интенсивности рассеяния света в противоположность диблок-сополимеру с длинным блоком ПНИПА из-за влияния С12-алкильной концевой группы. Такой вывод был подтвержден путем расщепления данной группы. С этой точки зрения, для исследованных в нашей работе полимеров, имеющих не очень высокую степень полимеризации, влияние концевых групп на их специфические структурные особенности представляется вполне реалистичным.

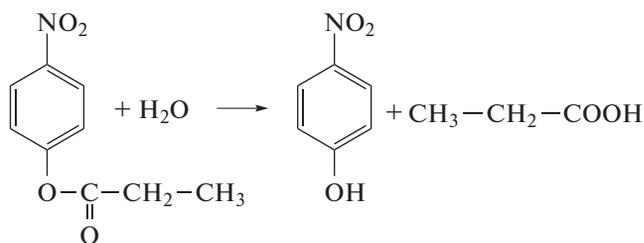
Об уникальном примере сложного влияния концевых групп термочувствительного α,ω -гидрофобно модифицированного ПНИПА недавно сообщалось в работе [40] по данным метода высокочувствительной ДСК. Было установлено, что в отличие от α,ω -ди-*n*-октадецил-ПНИПА растворы α,ω -гидрофобно модифицированного ПНИПА с полициклическими концевыми группами имеют бимодальные термограммы.

При рассмотрении поведения ПВКЛ и его производных полезно учитывать, что термочувствительное поведение ПВКЛ отличается большей сложностью по сравнению с ПНИПА из-за его неспособности к самоассоциации посредством водородных связей, а также его пониженной конформационной подвижности. Отличительной особенностью этого полимера является широкая температурная область фазового перехода по сравнению с ПНИПА, что хорошо известно из исследований методом ДСК. В работе [56] методом высокочувствительной ДСК выявлено непрерывное изменение гидратной структуры ПВКЛ в предпереходной области, которое было интерпретировано как некооперативное образование гидрофобного ядра макромолекул. Анализ методом ИК и двумерной корреляционной спектроскопии, выполненный в работе [57] привел к выводу, что мезоглобулы ПВКЛ могут образовывать “губчатую” структуру, которая при дальнейшем повышении температуры может непрерывно выталкивать молекулы воды. Своеобразный двухступенчатый характер фазового перехода наглядно проявился при изучении методом калориметрии баровозмущений (pressure perturbation calorimetry) [58]. Было показано, что коэффициент теплового расширения резко уменьшается в начале фазового перехода, затем проходит через максимум и далее непрерывно уменьшается с ростом температуры. Эти особенности ПВКЛ должны влиять на свойства его производных, в том числе диблок-сополимеров.

Резюмируя, можно сказать, что на наблюдаемые в нашей работе явления температурно-индуцированного перехода клубок–глобула и фазового расслоения ПВКЛ и его диблок-сополимеров, по-видимому, оказывают влияние все факторы молекулярного строения включая концевые группы, природу и длину разных блоков, а также условия внешней среды. Следовательно, эти явления интересны для дальнейшего исследования различными методами, такими как высокочувствительная ДСК и калориметрия баровозмущений.

*Каталитические свойства сополимеров
ПВКЛ–блок–ПВИ*

Как было показано во многих предыдущих исследованиях, имидазолсодержащие полимеры способны катализировать реакции гидролиза сложных эфиров. Идея управления каталитической активностью сополимеров, содержащих имидазол, основана на способности термочувствительных полимеров и сополимеров изменять свои конформации в ответ на изменение температуры. Ранее [28] мы сообщали, что скорость гидролиза НФП



в водной среде в присутствии сополимеров ВКЛ₂₉ВИ₁₃ и ВКЛ₂₉ВИ₂₉ увеличивается с температурой и демонстрирует отклонение от графика Аррениуса вблизи температуры разделения фаз. Подобные отклонения наблюдались для сополимеров ПНИПА–блок–ПВИ в работе [21].

Обнаруженные с помощью СРС-ДРС термоиндуцированные структурные и конформационные перестройки синтезированных диблок-сополимеров позволили предположить повышение их каталитической активности в реакциях с участием амфифильных органических веществ в области температур, предшествующей фазовому разделению (область мезоглобул).

Скорость реакции гидролиза НФП изучали при различных концентрациях сополимеров (ВКЛ₆₂ВИ₂₀)_D и (ВКЛ₆₂ВИ₁₀)_D в ТРИС-буфере рН 7.4 и сравнивали со скоростью реакции в отсутствие катализатора. Графики скорости в координатах Аррениуса показаны на рис. 8 и рис. S7 (Дополнительные материалы). Наблюдается резкое увеличение скорости реакции при температурах около 30–35°C, совпадающих с областью конформационных перестроек диблок-сополимеров, обнаруженных с помощью метода СРС-ДРС. Результаты линейной аппроксимации этих графиков с коэффициентами корреляции от 0.54 до 0.89 подтверждают нелинейный тип данной зависимости, тогда как холостой эксперимент без какого-либо катализатора показывает высокую корреляцию линейного графика (коэффициент корреляции 0.993).

Наблюдаемое в нашей работе резкое увеличение каталитической активности диблок-сополимеров в температурном диапазоне, предшествующем температуре фазового разделения, во многом аналогично особенностям, описанным ранее в работе [10], где каталитические свойства статистических сополимеров П(НИПА–ВИ) и П(ВКЛ–ВИ) в реакции гидролиза *n*-нитрофенилацетата были изучены в среде вода : 2-пропанол (9 : 1 по объему) при температурах, близких к НКТР сополимеров. Резкое увеличение скорости реакции и резкое отклонение от графика Аррениуса наблюдалось в области температур, которая характеризовалась образованием агрегатов радиусом *R_n* около 100–200 нм. Статистический анализ кривых скорости в соответствии с линейной моделью показал довольно низкую корреляцию (коэффициенты корреляции 0.94–0.95), тогда как и для

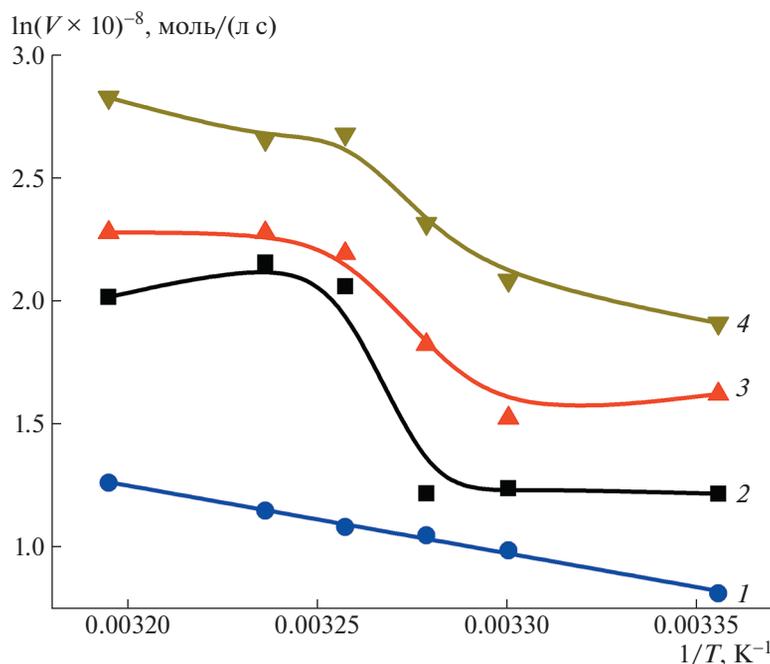


Рис. 8. Зависимость скорости гидролиза НПФ от обратной температуры в отсутствие (1) и в присутствии сополимера (ВКЛ₆₂ВИ₂₀)_D при концентрации ВИ-звеньев 0.29 (2), 0.57 (3), 1.38 (4) моль/л в 0.05 ТРИС/НСl, рН 7.4.

1-метилимидазола, и для ПВИ коэффициенты корреляции были близки к 0.99. Кроме того, в цитируемой работе был проведен анализ скорости реакции в зависимости от концентрации субстрата, и было обнаружено, что результаты успешно описываются кинетикой типа Михаэлиса–Ментен. Такой тип кинетики характерен для ферментативного катализа, который протекает с образованием комплекса катализатор–субстрат.

В нашей работе не исследовались зависимости от концентрации субстрата, но значительное увеличение каталитической активности одновременно с резким отклонением от графика Аррениуса в температурной области мезоглобул может указывать на пониженную энергию активации из-за специфической координации молекул поверхностно-активных субстратов на границе ядро–оболочка мономолекулярных или супрамолекулярных наночастиц диблок-сополимеров. Дополнительным фактором повышения каталитической активности является концентрирование поверхностно-активного субстрата вблизи высокоразвитой границы ядро–оболочка внутри частиц диблок-сополимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия термочувствительных сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ впервые синтезирована двухстадийной RAFT/MADIX-полимеризацией. Блоки ПВКЛ были получены на первой стадии

RAFT/MADIX полимеризацией ВКЛ в массе с применением ЭКЭБ в качестве ОПЦ-агента и ДАК в качестве инициатора, а затем использовались в качестве поли-ОПЦ-агентов при получении сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ в ДМФА, ТГФ, воде и смесях ТГФ-вода. Максимально достижимое относительное содержание звеньев ВИ в ПВКЛ–блок–ПВИ сополимерах зависит от молекулярной массы ПВКЛ-ОПЦ-агента, а именно, наиболее высокое содержание звеньев ВИ (около 25 мол. %) было получено с использованием ПВКЛ₆₂, но при использовании в качестве поли-ОПЦ-агента самого длинноцепного ПВКЛ₂₅₅ полимеризация ВИ практически не наблюдалась. Предполагается, что эти особенности вызваны ассоциативным поведением сополимеров ПВКЛ–блок–ПВИ в реакционной среде.

В водных средах ПВКЛ и диблок-сополимеры демонстрируют конформационные перестройки с образованием мицеллоподобных мезоглобул в температурном интервале, предшествующем температуре фазового разделения. Данное явление объясняется изменением баланса гидрофобных взаимодействий и гидратации вблизи θ -условий ПВКЛ, что способствует коллапсу и агрегации ПВКЛ-блоков. Такие факторы молекулярной структуры, как природа концевых групп и длина различных блоков, очевидно, оказывают влияние на этот процесс. В указанном температурном диапазоне наблюдается существенное увеличение каталитической активности сополимеров в отно-

шении гидролиза амфифильного НФП, что вызвано структурной перестройкой блок-сополимера и появлением высокоразвитых гидрофильно-гидрофобных границ раздела внутри мезоглобул. Таким образом, полученные термочувствительные биосовместимые диблок-сополимеры ПВКЛ–блок–ПВИ с терморегулируемыми каталитическими свойствами можно рассматривать как перспективные для биомедицинских приложений, таких как адресная доставка лекарств и биокатализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00544). ЯМР-исследования, элементный анализ выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава Института элементо-органических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 195. P. 1.
2. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 195. P. 177.
3. Papadakis C.M., Müller-Buschbaum P., Laschewsky A. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 9660.
4. Mai Y., Eisenberg A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 5969.
5. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. P. 1275.
6. Cabral H., Miyata K., Osada K., Kataoka K. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 6844.
7. Kyritsis A., Laschewsky A., Papadakis C.M. // *Thermodynamics and Biophysics of Biomedical Nanosystems* / Ed. by Demetzos C., Pippa N. Springer: Singapore, 2019, pp. 397–444.
8. Kozlovskaya V., Kharlampieva E. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 26.
9. Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A. // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 53. P. 1.
10. Okhapkin I.M., Bronstein L.M., Makhaeva E.E., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 7879.
11. Dawson K.A., Gorelov A.V., Timoshenko E.G., Kuznetsov Y.A., Du Chesne A. // *Physica A*. 1997. V. 244. P. 68.
12. Timoshenko E.G., Kuznetsov Y.A. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 8163.
13. Timoshenko E.G., Basovsky R., Kuznetsov Y.A. // *Colloids Surf. A*. 2001. V. 190. P. 129.
14. Siu M.H., Liu H.Y., Zhu X.X., Wu C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 2103.
15. Aseyev V., Hietala S., Laukkanen A., Nuopponen M., Confortini O., Du Prez F.E., Tenhu H. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 7118.
16. Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R. // *Dokl. Phys. Chem.* 2004. V. 398. P. 258.
17. Lozinskii V.I., Simenel I.A., Kurskaya E.A., Kulakova V.K., Grinberg V.Y., Dubovik A.S., Galaev I.Y., Mattiasson B., Khokhlov A.R. // *Dokl. Chem.* 2000. V. 375. P. 273.
18. Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kulakova V.K., Kurskaya E.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Burova T.V., Dubovik A.S., Grinberg V.Y., Galaev I.Y., Mattiasson B., Khokhlov A.R., *Macromolecules* // 2003. V. 36. P. 7308.
19. Lozinsky V.I., Simenel A., Semenova M.G., Belyakova L.E., Il'in M.M., Grinberg V.Y., Dubovik A.S., Khokhlov A.R. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 4. P. 435.
20. Lozinskii V.I., Simenel I.A., Khokhlov A.R. // *Dokl. Chem.* 2006. V. 410. P. 170.
21. Ge Z., Xie D., Chen D., Jiang X., Zhang Y., Liu H., Liu S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3538.
22. Vihola H., Laukkanen A., Valtola L., Tenhu H., Hirvonen J. // *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 3055.
23. Wan D., Zhou Q., Pu H., Yang G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 3756.
24. Van Nieuwenhove I., Maji S., Dash M., Van Vlierberghe S., Hoogenboom R., Dubruel P. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 2433.
25. Liu J., Detrembleur C., De Pauw-Gillet M.C., Mornet S., Duguet E., Jérôme C. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 799.
26. Liang X., Kozlovskaya V., Cox C.P., Wang Y., Saeed M., Kharlampieva E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 2725.
27. Etchenausia L., Khoukh A., Deniau Lejeune E., Save M. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 2244.
28. Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O.V., Klimova T.P., Grinberg N.V., Burova T.V., Muranov A.V., Lozinskii V.I., Grinberg V.Y., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // *Dokl. Chem.* 2015. V. 465. P. 253.
29. Corpart P., Charmot D., Zard S., Biadatti T., Michelet D. *Pat. 6,153,705 USA*. 2000.
30. Baburkin P.O., Komarov P.V., Barabanova A.I., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Dokl. Phys. Chem.* 2016. V. 470. P. 129.
31. *Light Scattering from Polymer Solutions* / Ed. by M. B. Huglin. London; New York: Acad. Press. 1972.
32. Beija M., Marty J.D., Destarac M. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 2826.
33. Devasia R., Borsali R., Lecommandoux S., Bindu R.L., Mougín N., Gnanou Y. // *Polym. Prepr.* 2005. V. 46. P. 448.
34. Gregory A., Stenzel M.H. // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 38.
35. Peng C., Huang K., Han M., Meng W., Xiong Y., Xu W. // *Polym. Adv. Technol.* 2013. V. 24. P. 1089.
36. Xia Y., Burke N.A.D., Stöver H.D.H. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 2275.
37. Furyk S., Zhang Y., Ortiz-Acosta D., Cremer P.S., Bergbreiter D.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 1492.
38. Shao L., Hu M., Chen L., Xu L., Bi Y. // *React. Funct. Polym.* 2012. V. 72. P. 407.

39. *Kujawa P., Watanabe H., Tanaka F., Winnik F.M.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 129.
40. *Ren H., Qiu X.P., Shi Y., Yang P., Winnik F.M.* // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 5105.
41. *Wu M., Zhang H., Liu H.* // Polym. Bull. 2019. V. 76. P. 825.
42. *Kirsh Y.E.* Water Soluble Poly-N-vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties. Chichester: Wiley, 1998.
43. *Henderson I.M., Adams P.G., Montañó G.A., Paxton W.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 507.
44. *Yan J., Ji W., Chen E., Li Z., Liang D.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 4908.
45. *Zhao J., Zhang G., Pispá S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 4099.
46. *Wang Q., Tang H., Wu P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 385.
47. *Motokawa R., Morishita K., Koizumi S., Nakahira T., Annaka M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 5748.
48. *Kubota K., Fujishige S., Ando I.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5154.
49. *Wu C., Zhou S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 5388.
50. *Wu C., Zhou S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8381.
51. *Wang X., Qiu X., Wu C.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 2972.
52. *Lau A.C.W., Wu C.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 581.
53. *Kermagoret A., Fustin C.A., Bourguignon M., Detrembleur C., Jérôme C., Debuigne A.* // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 2575.
54. *Kermagoret A., Mathieu K., Thomassin J.M., Fustin C.A., Duchêne R., Jérôme C., Detrembleur C., Debuigne A.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 6534.
55. *Chuang J., Grosberg A.Y., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6434.
56. *Dubovik A.S., Makhaeva E.E., Grinberg V.Y., Khokhlov A.R.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 915.
57. *Sun S., Wu P.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 11609.
58. *Laukkanen A., Valtola L., Winnik F.M., Tenhu H.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 2268.

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРАХ
С КАРБОКСИЛЬНЫМИ И ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2021 г. М. Е. Соловьев^{а,*}, А. Б. Раухваргер^а, В. И. Иржак^б

^а Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88, Россия

^б Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, Россия

*e-mail: soloviev56@gmail.com

Поступила в редакцию 05.01.2021 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Исследована структура и динамика межмолекулярных комплексов, образуемых карбоксильными и гидроксильными группами в бутадиен-нитрильных сополимерах. Определена энергия межмолекулярных взаимодействий при оптимизации геометрии комплексов и моделировании классической динамики с помощью квантово-химического метода функционала плотности DFT B3LYP/6-311G**. Установлено, что в зависимости от химической природы функциональных групп при соблюдении конкретных условий (температура и деформация) они могут формировать узлы физической сетки эластомера, способные воспринимать внешнюю нагрузку, либо, разрушаясь, просто изменять вязкоупругие свойства эластомера по классическому механизму.

DOI: 10.31857/S2308112021040076

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гели и студни в последнее время активно используют в самых различных областях, среди которых медицина и пищевая промышленность, также всем хорошо известно их применение в быту и технике [1, 2]. Несмотря на давнюю историю изучения полимерных гелей, до сих пор существуют несколько формальных определений [3, 4]. Общепринятым является подразделение полимерных гелей на химические, в которых узлы полимерной сетки образованы за счет ковалентных связей, и физические (термообратимые) гели. В физических гелях в роли узлов полимерной сетки могут выступать микрокристаллиты, комплиментарные последовательности регулярных участков цепей, области фазового разделения, ионные и водородные связи. В то же время, выделяется широкий класс систем, которые можно назвать одновременно и химическими и физическими гелями — это сшитые эластомеры с физической сеткой [5–7]. Известным примером таких систем являются сшитые бутадиен-нитрильные эластомеры с карбоксильными и гидроксильными группами [8–13]. Композиции на основе данных эластомеров обладают рядом ценных технических свойств, диапазон которых мо-

жет широко варьироваться составом сополимера и количеством функциональных групп. В зависимости от условий синтеза или модификации сополимера функциональные карбоксильные и гидроксильные группы могут случайным образом распределяться вдоль полимерной цепи, либо располагаться только на концах цепей (бутадиен-нитрильные сополимеры с концевыми карбоксильными и концевыми гидроксильными группами) [14–17]. В последнем случае появляются дополнительные возможности молекулярного дизайна за счет направленного регулирования молекулярно-массового распределения длины цепей сетки, а также создания блок-сополимеров с другими типами полимеров, используя при этом концевые функциональные группы в качестве инструмента для регулирования архитектуры сетчатого сополимера.

Для моделирования упругих свойств бутадиен-нитрильных сополимеров (NBR) используют в основном классические феноменологические подходы, базирующиеся на представлении упругой энергии в виде функции инвариантов тензора деформации [18–21]. Вместе с тем, для бутадиен-нитрильных сополимеров характер межмолекулярных взаимодействий в силу сильного разли-

чия в полярности бутadiensовых и нитрильных звеньев отличается, что приводит к особенностям их релаксационных свойств [22–24].

Особенности физических свойств рассматриваемых эластомеров обусловлены, в первую очередь, высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия полярных функциональных групп. Несмотря на то что с химической точки зрения природа межмолекулярных взаимодействий данных функциональных групп хорошо известна, экспериментальная оценка их параметров (термодинамических функций и динамики для полимерных систем) весьма непростая задача. Наиболее информативными методами экспериментального изучения межмолекулярных взаимодействий, а также процессов ассоциации и комплексообразования в полимерах представляются методы спектроскопии ЯМР [25–27]. С их помощью удастся рассчитывать состав и термодинамические функции образования комплексов, оценивать изменение времен релаксации при образовании комплекса, коэффициенты диффузии цепей и их фрагментов. Однако данные, касающиеся оценки этих параметров для рассматриваемых в настоящей работе полимеров, практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование межмолекулярных взаимодействий функциональных групп бутadiens-нитрильных сополимеров, несущих карбоксильные и гидроксильные функциональные группы методом компьютерного моделирования.

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет полных электронных значений энергии и термодинамических функций исследуемых соединений проводили квантово-химическим методом функционала плотности [28, 29] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке, Ли, Янга и Парра [30, 31] DFT B3LYP/6-311G** с открытыми оболочками [32], используя программный комплекс “NWChem” [33]. Наличие особых точек на поверхностях потенциальной энергии контролировали общепринятыми методами на основании вибрационного анализа [34]: минимумов – по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе в точке предполагаемого экстремума, а седловых точек – по наличию одного отрицательного собственного значения. Молекулярно-динамическое моделирование осуществляли путем решения классических уравнений движения Ньютона при вычислении градиента энергии на каждом шаге интегрирования из решения квантово-химической задачи методом DFT B3LYP/6-311G**. Интегрирование уравнений движения выполняли в соответствии с

алгоритмом Verlet, шаг интегрирования по времени составлял 0.2419×10^{-15} с. Начальное распределение скорости отвечало распределению Максвелла–Больцмана, для поддержания температуры, которая в экспериментах составляла 323 К, применяли термостат [35], параметр релаксации составлял 100 шагов интегрирования по времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Простейшая, хотя и поверхностная, оценка различия в энергии межмолекулярных взаимодействий отдельных фрагментов цепи и функциональных групп изучаемых полимеров может быть сделана путем анализа теплоты испарения низкомолекулярных соединений различных классов, содержащих рассматриваемые типы функциональных групп. В рамках линейного приближения энтальпия испарения химического соединения ΔH , содержащего N -типов функциональных групп, представляется в виде суммы инкрементов этих групп ΔH_i , умноженных на их количество n_i :

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i n_i \quad (1)$$

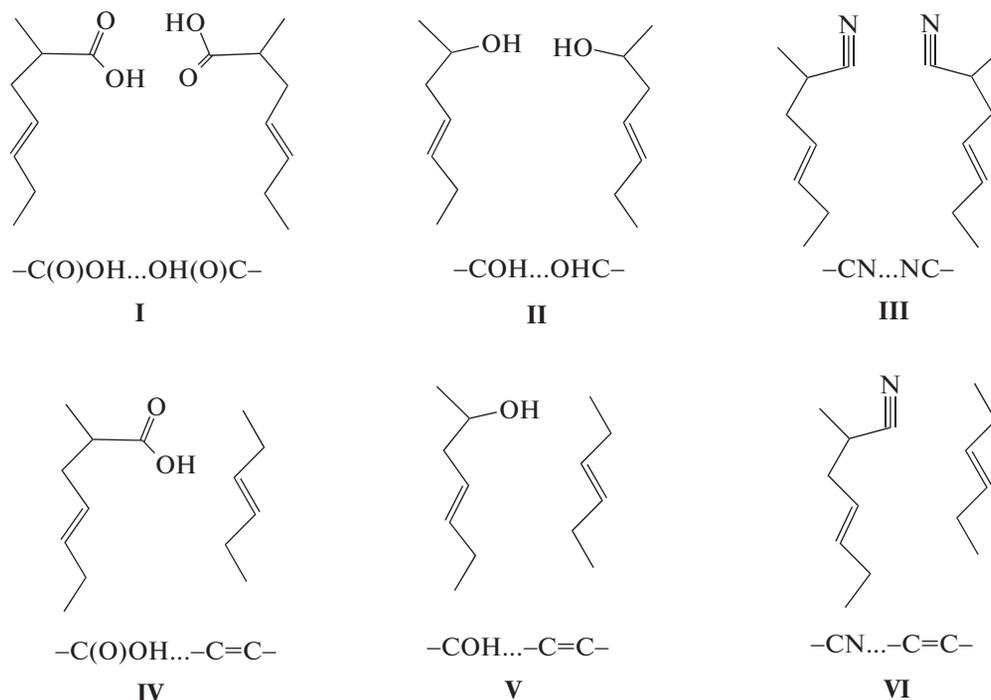
Далее показаны инкременты в энтальпию испарения при стандартных условиях фрагментов цепи и функциональных групп бутadiens-нитрильных сополимеров с карбоксильными и гидроксильными группами, рассчитанные методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных работы [36] по выборкам для низкомолекулярных соединений на основе олефинов, нитрилов, карбоновых кислот и спиртов (кДж/моль):

Группа	–CH ₂ –	–CH=CH–	–CN	–OH	–COOH
ΔH_i , кДж/моль	4.6	9.5	25.6	32.4	46.0

Видно, что перечисленные выше типы функциональных групп занимают три верхние позиции по энергии межмолекулярных взаимодействий, тогда как фрагментам звеньев бутadiens отвечают наименьшие значения энергии. Следует отметить, что энтальпия испарения характеризует энергию, которую нужно затратить при стандартных условиях, чтобы перевести вещество из жидкого состояния в газообразное. Однако в реальном полимере разрыв межмолекулярных связей не приводит к их полному разрушению, поскольку при этом происходит замена одного вида взаимодействия другим. Более адекватную картину можно было бы получить путем вычисления инкрементов из данных по энтальпиям смешения низкомолекулярных жидкостей с различными типами функциональных групп. Только такие экспериментальные данные в необходимом количестве в литературе отсутствуют. Поэтому в на-

стоящей работе была сделана попытка применения квантово-химических вычислений для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий функциональных групп, формирующих узлы физической сетки.

Ниже приведены схемы структур, использовавшиеся для моделирования межмолекулярных взаимодействий, и их условные обозначения.



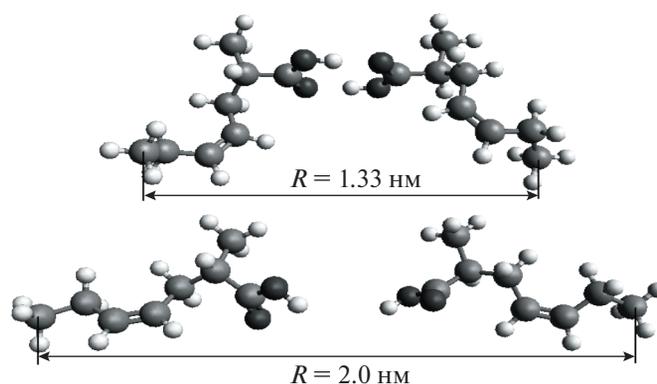
Таким образом, изменение термодинамических функций при разрушении физических узлов можно рассматривать аналогично химическим реакциям как разность термодинамических функций структур, моделирующих взаимодействие двух функциональных групп и структур, моделирующих взаимодействие функциональной группы с неполярным углеводородным фрагментом. В результате, изменение свободной энергии Гиббса при разрушении физического узла из двух карбоксильных групп составило 42.4 кДж/моль, а для гидроксильных и нитрильных групп 17.0 и 13.7 кДж/моль. Качественно этот результат согласуется с порядком расположения рассмотренных функциональных групп по значениям инкрементов в энтальпию испарения.

Изменение термодинамических функций при разрушении межмолекулярных взаимодействий функциональных групп свидетельствует о том, что образование физических узлов в полимере термодинамически выгодно. Однако остается вопрос о том, способны ли они воспринимать меха-

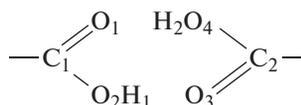
Структуры I–III отвечают образованию узлов физической сетки в полимере в результате взаимодействий карбоксильных, гидроксильных и нитрильных групп соответственно; структуры IV–VI моделируют разрушенные физические узлы, что рассматривается как межмолекулярное взаимодействие соответствующей полярной функциональной группы с неполярным звеном бутадиена:

ническую нагрузку со стороны полимерной цепи, или же они являются настолько лабильными, что под влиянием приложенной механической нагрузки будут легко разрушаться и образовываться в новых местах, либо будут скользить вдоль полимерной цепи без изменения энергии. Были выполнены две серии расчетов: в первой серии проводилась условная оптимизация геометрии молекулярных моделей, отвечающих структурам I–III, при заданном расстоянии между концевыми атомами углерода смежного с функциональной группой бутадиенового звена; во второй серии расчетов осуществлялось молекулярно-динамическое моделирование данной структуры при фиксированном расстоянии между концевыми углеродными атомами.

В качестве примера приведены молекулярные модели структуры I после условной оптимизации геометрии при различных значениях расстояний между фиксированными концевыми атомами углерода бутадиенового звена:



Для иллюстрации в таблице 1 представлены измеренные значения расстояний между атомами, углов и частичных зарядов на атомах для структуры I в минимуме энергии ($R = 1.33$ нм), т.е. для узла физической сетки, образованного карбоксильными группами, и структуры, отвечающей разрушенному узлу ($R = 2.0$ нм). Обозначения атомов в структуре даны ниже:



Видно, что узел формируется за счет двух водородных связей между карбоксильными группами, которые образуют практически плоскую структуру с двугранным углом между атомами C8..O2..O3..O16, близким к нулю, и практически линейным расположением атомов O1..H2..O4. Распределение зарядов на атомах кислорода при этом неоднородно, что свидетельствует о существенном перераспределении электронной плотности при образовании водородной связи. При $R = 2.0$ эта связь практически разрушается, так что заряды на всех четырех атомах кислорода имеют близкие значения. Вместе с тем, даже при существенном увеличении расстояния межмолекулярное взаимодействие карбоксильных групп частично сохраняется, что прослеживается по взаимному расположению атомов углерода и кислорода в карбоксильных группах.

На рис. 1 показана зависимость энергии молекулярных моделей, отвечающих структурам I–III, от относительного изменения расстояния

между фиксированными концевыми атомами углерода при увеличении расстояния. Так, с ростом расстояния между фиксированными концевыми атомами углерода энергия систем возрастает по кривым с насыщением, по S -образным зависимостям. В наибольшей степени рост энергии характерен для взаимодействия карбоксильных групп, для гидроксильных и нитрильных групп он выражен в существенно меньшей степени и приблизительно одинаков. Важно отметить различие в скорости нарастания энергии с увеличением расстояния для разных типов взаимодействий. Относительно карбоксильных и гидроксильных групп рост достаточно резкий, тогда как в случае нитрильных групп энергия возрастает более плавно. Это согласуется с различием в природе взаимодействующих функциональных групп. В случае нитрильных групп основной вклад в энергию дает кулоновское взаимодействие, относящееся к дальнедействующим, тогда как для гидроксильных и карбоксильных групп основной вид взаимодействий – водородные связи, которые по своей природе ближе к химическим и являются более короткодействующими. Поскольку сила является производной от энергии по расстоянию, то из S -образного характера зависимостей энергии от деформации (рис. 1) можно сделать вывод, что зависимости силы растяжения от расстояния между концевыми атомами углерода для всех трех типов функциональных групп будут проходить через максимум. Для карбоксильных и гидроксильных групп максимум будет более резким и более высоким, поскольку скорость увеличе-

Таблица 1. Расстояния между атомами (нм), углы (град) и частичные заряды на атомах (ед. заряда электрона по Малликену) для структуры в минимуме энергии ($R = 1.33$), характеризующей узел физической сетки, образованный карбоксильными группами, и структуры, отвечающей разрушению узла ($R = 2.0$)

R , нм	Двугранный угол C8..O2..O3..O16, град	Угол, град		Расстояние между атомами, нм					Заряд на атоме, e			
		C1..O2..H	O1..H2..O4	O1..H2	O3..H2	C1..O2	O2..O3	O3..C2	O1	O2	O3	O4
1.33	3.0	110.0	179.5	0.167	0.099	0.132	0.267	0.123	-0.432	-0.320	-0.432	-0.319
2.0	48.3	110.2	136.0	0.470	0.097	0.136	0.566	0.121	-0.339	-0.325	-0.341	-0.323

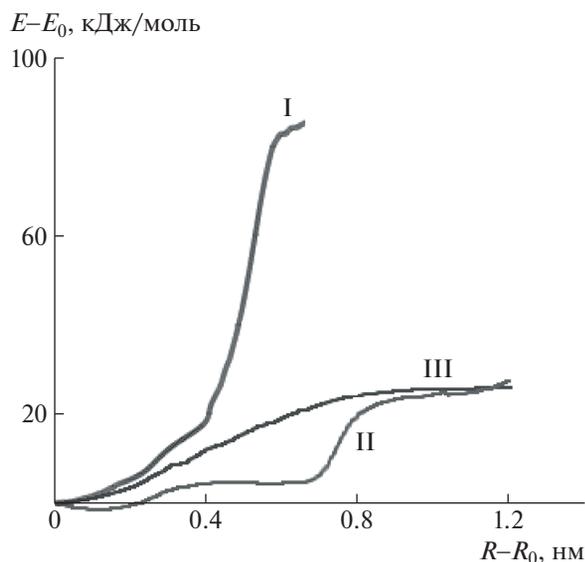


Рис. 1. Зависимость энергии системы от изменения расстояния между концевыми атомами углерода относительно конформации с минимальной энергией для структур I–III.

ния энергии с деформацией для них существенно выше. Следовательно, и предельная нагрузка, которая способна разрушить взаимодействие, в случае карбоксильных и гидроксильных групп будет выше, чем в случае нитрильных групп. Ответ на вопрос: способна ли эта сила скомпенсировать случайные флуктуации импульса при тепловом движении при конкретной температуре, можно получить на основании молекулярно-динамического моделирования.

На рис. 2 приведено изменение расстояния между атомами О..Н одной из пар взаимодействующих атомов в карбоксильных группах структуры I в зависимости от времени молекулярно-динамического моделирования при температуре 323 К и трех различных значениях фиксированного расстояния R между концевыми атомами углерода. Расстояние $R = 1.33$ нм отвечает минимуму энергии недеформированной структуры. В этом случае, соответствующем отсутствию механической нагрузки, расстояние между атомами О..Н в ходе моделирования флуктуирует относительно среднего значения, которое сохраняется постоянным. Значит, при температуре 323 К и отсутствии механической нагрузки межмолекулярное взаимодействие двух карбоксильных групп не разрушается. Такая картина сохраняется и при $R = 1.7$ нм, хотя, как видно на рис. 1, в этих условиях на связь действует со стороны цепи уже достаточно существенная сила. При данном расстоянии между концевыми углеродными атомами расстояние между атомами О..Н в начальные моменты времени несколько возрастает, но потом

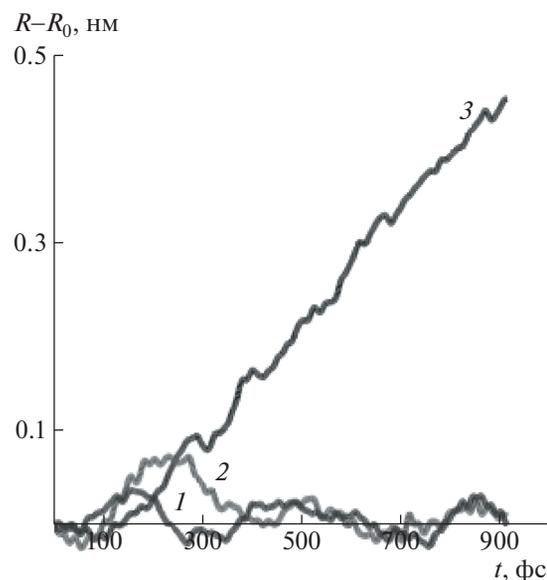


Рис. 2. Расстояние между атомами О..Н для структуры I в зависимости от времени молекулярно-динамического моделирования при фиксированном расстоянии между концевыми атомами углеродного звена $R = 1.33$ (1), 1.7 (2) и 2.0 нм (3).

снова понижается и флуктуирует около значения, близкого к таковому в недеформированной системе. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие двух карбоксильных групп способно передавать нагрузку на полимерную цепь, т.е. играть роль узла физической сетки. Лишь при расстоянии между фиксированными углеродными атомами $R = 2.0$ нм (что отвечает достижению предельного значения энергии; см. рис. 1) расстояние между атомами О..Н в ходе молекулярно-динамического моделирования начинает монотонно возрастать, что соответствует разрушению физического узла.

Аналогичный характер имеют зависимости расстояния между атомами О..Н при молекулярно-динамическом моделировании структуры II, соответствующей физическому узлу, образованному гидроксильными группами. На рис. 3 показаны изменения расстояния между атомами О..Н для структуры II в зависимости от времени молекулярно-динамического моделирования при двух фиксированных расстояниях между концевыми углеродными атомами. Первое ($R = 0.85$ нм) соответствует минимуму энергии недеформированной системы, второе ($R = 1.7$ нм) – предельному значению энергии деформированной системы. Видно, что в недеформированной системе межмолекулярное взаимодействие гидроксильных групп образует физические узлы, разрушающиеся при деформации, превышающей предельную.

Совершенно иная картина наблюдается при моделировании структуры III, т.е. взаимодей-

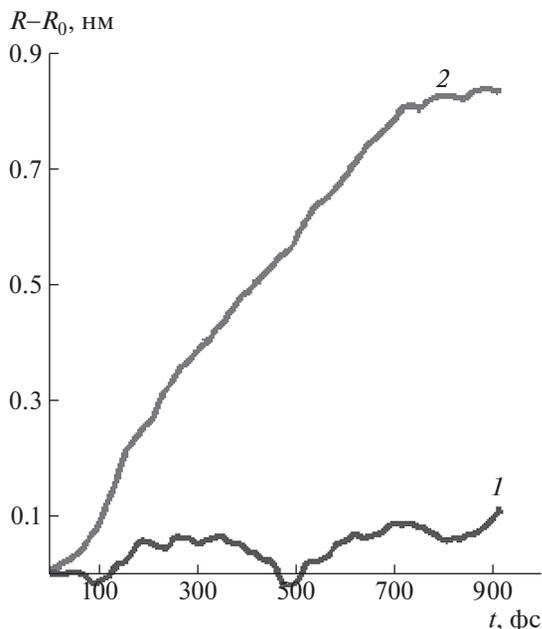


Рис. 3. Зависимость расстояния между атомами O..N для структуры II от времени молекулярно-динамического моделирования при фиксированном расстоянии между концевыми углеродными атомами $R = 0.85$ (1) и 1.7 нм (2).

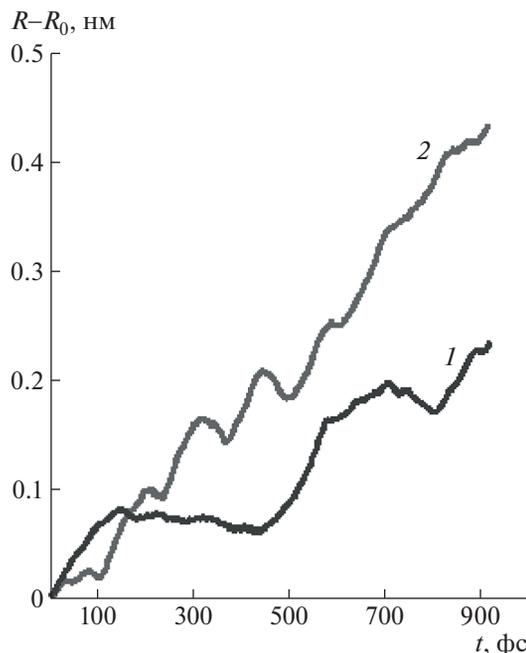


Рис. 4. Зависимость расстояния между атомами N..N для структуры III от времени молекулярно-динамического моделирования при фиксированном расстоянии между концевыми углеродными атомами $R = 0.79$ (1) и 1.1 нм (2).

ствия двух нитрильных групп. Как видно на рис. 4, даже при расстоянии между концевыми углеродными атомами бутадиеновых звеньев, отвечающем минимуму энергии недеформированной системы, расстояние между атомами N..N не флуктуирует в процессе моделирования относительно постоянной величины, а постепенно возрастает. При приложении механической нагрузки рост ускоряется. Следовательно, несмотря на то что значения энергии взаимодействия нитрильных и гидроксильных групп мало отличаются (рис. 1), межмолекулярное взаимодействие нитрильных групп не обеспечивает формирования физических узлов, способных при данных условиях выдерживать нагрузку. Так как рост энергии с увеличением расстояния в случае нитрильных групп происходит более плавно, при температуре моделирования данное взаимодействие является лабильным, что может приводить к проскальзыванию цепи по другим цепям от одной функциональной группы к другой. Это согласуется с тем, что, как продемонстрировано в работе [22], деформационные кривые шитых бутадиен-нитрильных эластомеров, не содержащих карбоксильных и гидроксильных групп, хорошо описываются теорией “скользящих зацеплений” [37]. Следовательно, критерий, позволяющий отличить физический узел, способный подобно химическому узлу нести нагрузку, должен учитывать не только величину энергии межмолекуляр-

ного взаимодействия, но и локализацию взаимодействия в пространстве. Локализованными взаимодействиями являются, в частности, водородные связи. Обычные кулоновские взаимодействия, энергия которых с расстоянием изменяется достаточно медленно, к таким не относятся.

При значительной доле акрилонитрила в бутадиен-нитрильном сополимере бутадиен-нитрильные группы могут образовывать блоки, что может приводить к микрофазовому разделению и росту разницы в энергии межмолекулярного взаимодействия основной цепи и полярного блока. В таком случае характер динамики взаимодействия может усложниться, и упругие свойства бутадиен-нитрильного сополимера будут более подходить на свойства полимера с физической сеткой. Об этом свидетельствуют данные работы [38], в которой с помощью измерения подвижности стабильных нитроксильных радикалов-зондов показано, что с ростом содержания звеньев акрилонитрила в бутадиен-нитрильных полимерах существенно снижается локальная молекулярная подвижность, причем она характеризуется неоднородностью в распределении по энергии взаимодействий. Аналогичные эффекты могут возникать и в гидрированном бутадиен-нитрильном полимере (HNBR). При гидрировании часть двойных связей заменяется парой метиленовых

звеньев. Из приведенных выше данных видно, что инкремент в энтальпию испарения у метиленовых звеньев наименьший. Соответственно, для HNBR различие в энергии межмолекулярного взаимодействия полярных и неполярных звеньев больше. Это может приводить к тому, что при той же концентрации нитрильных звеньев, что и в NBR, нитрильные группы в HNBR будут играть роль узлов физической сетки, и характер деформационных кривых для HNBR и NBR будет существенно отличаться. Такое различие наблюдали авторы работы [22], которые отметили, что при малой степени химического сшивания, когда основной вклад в упругие свойства вносит физическая сетка, деформационная кривая HNBR не описывается теорией “скользящих зацеплений”.

Чтобы проиллюстрировать возможность применения параметров межмолекулярных взаимодействий, вычисленных на основе квантово-химических расчетов, при описании физико-механических свойств бутадие-нитрильных эластомеров с карбоксильными группами в настоящей работе использована теоретическая модель физической сетки, предложенная в работах [5, 39]. В этих работах получено равновесное распределение по числу узлов в эластомере с физической сеткой, учитывающее зависимость концентрации узлов от температуры и деформации. Следующая из данного распределения зависимость средней концентрации узлов физической сетки n от кратности растяжения и температуры представлена как

$$n(\lambda, T) = n_{ph} \frac{xe^x - e^x + 1}{(e^x - 1)} \quad (2)$$

Здесь $x = \frac{2\Psi(\lambda, T) - E_{ph} + TS}{RT}$, n_{ph} – максимально возможная концентрация узлов физической сетки, определяемая химической структурой полимера; E_{ph} и S – энергия и энтропия физического узла соответственно; $\Psi(\lambda, T)$ – энергия деформации межузловой цепи как функция кратности растяжения λ и абсолютной температуры T ; R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку механические испытания реальных эластомеров проводятся в неравновесных условиях, данное распределение было дополнено уравнением вязкоупругости [40], в соответствии с которым вязкоупругое напряжение в сетчатом эластомере при растяжении с постоянной скоростью v имеет вид:

$$\sigma = \sigma_e(\lambda_0 + vt) + \frac{v}{Jg} (1 - e^{-\frac{Jt}{2}}), \quad (3)$$

где $\sigma_e(\lambda_0 + vt)$ – квазиравновесное напряжение для данной скорости растяжения и начальной кратности растяжения λ_0 ; J и g – постоянные ко-

эффициенты, причем в линейной модели вязкоупругости времени релаксации τ соответствует величина $\frac{2}{J}$, а величина $\frac{1}{Jg}$ отвечает ньютоновской вязкости η .

С учетом формулы (2) для квазиравновесного напряжения можно записать выражение

$$\sigma_e(\lambda) = 2(n(\lambda, T) + n_{ch}) \frac{\partial \Psi(\lambda, T)}{\partial \lambda}. \quad (4)$$

Здесь n_{ch} – концентрация узлов химической сетки, которая в данном случае считается постоянной.

В работе [39] функция $\Psi(\lambda, T)$ задавалась классическим соотношением теории высокоэластичности гауссовых цепей. Однако при описании процесса разрушения, необходимо учитывать конечную растяжимость цепей. Поэтому в настоящей работе для этой функции использовано выражение, полученное путем разложения в ряд до членов порядка λ^4 энергии деформации цепи из N свободно-сочлененных нерастяжимых сегментов:

$$\Psi(\lambda, T) = RT \left(\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) / 2 + \frac{3}{5N} \left(1 - \frac{47}{40N}\right) \left(\lambda^4 + \frac{8}{3\lambda^2} + \frac{4}{3}\lambda - 5\right) \right) \quad (5)$$

В основу построения кинетической модели разрушения эластомеров может быть положена идея термофлуктуационной теории прочности, развитая в работах С.Н. Журкова, А.И. Слущера и других авторов [41, 42]. Согласно уравнению Журкова, долговечность полимера τ , находящегося под постоянным напряжением σ , описывается формулой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (6)$$

где предэкспоненциальный множитель τ_0 имеет порядок $10^{-13} - 10^{-12}$ с, E – энергия активации разрушения, по величине близкая к энергии разрушения химических связей, γ – структурно чувствительный коэффициент.

Непосредственно уравнение Журкова не может быть использовано в модели разрушения эластомеров при постоянной скорости растяжения, когда напряжение не является константой. Кроме того, даже при постоянном напряжении уравнение Журкова не применимо для описания долговечности эластомеров [43], разрушение которых контролируется релаксационными процессами. Вместе с тем, идею уравнения (6) можно применить для построения уравнения кинетики деструкции эластомерных цепей. В числителе показателя экспоненты уравнения (6) член $\gamma\sigma$ характеризует снижение энергии разрушения химических связей под действием приложенного напряжения. С учетом того, что в случае эласто-

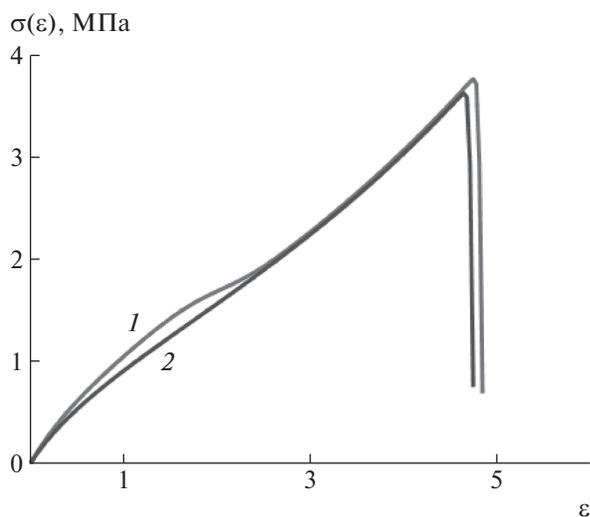


Рис. 5. Рассчитанная зависимость напряжения σ от деформации $\epsilon = \lambda - 1$ для бутадиен-нитрильного каучука, содержащего (1) и не содержащего (2) карбокисильных групп; $T = 293$ К, скорость деформации 0.333 с^{-1} .

мера энергия деформации цепей описывается функцией $\Psi(\lambda, T)$, дифференциальное уравнение кинетики деструкции цепей, несущих нагрузку, можно записать в виде

$$\frac{dv}{dt} = -k_0 e^{-\frac{E_{ch} - \alpha \Psi(\lambda', T)}{RT}} v. \quad (7)$$

Здесь v — концентрация цепей, несущих нагрузку; предэкспоненциальный множитель k_0 имеет смысл $\frac{1}{\tau_0}$ в уравнении (6); E_{ch} — энергия разрыва химических связей цепей сетки; безразмерный коэффициент α характеризует степень концентрации энергии на деформируемых цепях, кратность растяжения которых λ' не совпадает с кратностью растяжения всего образца λ в силу неафинной деформации в устье растущей трещины.

Поскольку перераспределение деформации в устье трещины контролируется вязкоупругой податливостью эластомерной сетки, связь между кратностью деформации в устье трещины λ' и кратностью растяжения образца λ может быть задана с помощью простой модели вязкоупругости:

$$\frac{d\lambda'}{dt} = \frac{1}{\eta} (\sigma_e(\lambda_0 + \nu t) - \sigma_e(\lambda')) \lambda' \quad (8)$$

Уравнения (7), (8) с учетом определений (2), (4), (5) дают замкнутую систему, которая может быть решена численно для заданных начальных условий $v(0) = v_0$, $\lambda'(0) = \lambda_0$. Используя полученное решение в уравнении вязкоупругости (3), можно получить деформационную кривую растяжения эластомера вплоть до разрушения. В на-

стоящей работе при численном моделировании система уравнений (7), (8) решалась методом Рунге—Кутты с переменным шагом. Значения параметров модели, для которых проводились квантово-химические расчеты, были приняты на основании таких расчетов. В частности, это было сделано для энергии физических узлов E_{ph} карбокисильных и нитрильных групп, приведенных выше, а также для энергии разрыва химических связей цепей сетки E_{ch} , которая для химической связи у α -углеродного атома бутадиенового звена составила 350 кДж/моль . Величина предэкспоненты k_0 в уравнении (7), равная $1.25 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, была получена в результате обработки данных по молекулярно-динамическому моделированию. Для остальных параметров модели были использованы физически обоснованные значения, соответствующие выпускаемым промышленностью карбокислированным бутадиен-нитрильным каучукам, вулканизованным серной вулканизирующей группой. В том числе, концентрацию узлов химической сетки n_{ch} считали равной 70 моль/м^3 , а максимальную концентрацию узлов физической сетки — $n_{ph} = 0.2 n_{ch}$. Параметр вязкоупругости J в уравнении (3) был взят равным 0.4 с^{-1} , что соответствует времени вязкоупругой релаксации 5 с при $T = 293 \text{ К}$. Зависимость времени релаксации от температуры была описана уравнением Аррениуса с энергией активации, равной величине E_{ph} для карбокисильных групп. Температурную зависимость коэффициента вязкоупругости g вычисляли по формуле

$$g = (2\nu_0 RT)^{-1} \quad (9)$$

На рис. 5 приведены рассчитанные деформационные кривые для сшитого карбокислированного и некарбокислированного бутадиен-нитрильного каучука при $T = 293 \text{ К}$ и скорости деформации 0.333 с^{-1} , что отвечает растяжению стандартного образца с длиной рабочего участка 25 мм на разрывной машине со скоростью перемещения нижнего зажима 500 мм/мин . Как можно видеть, карбокислированный каучук имеет более высокие значения напряжения при средних удлинениях, а также более высокую прочность. Это согласуется с тем, что введение карбокисильных групп в бутадиен-нитрильные эластомеры приводит в композициях на их основе к улучшению таких свойств, как сопротивление истиранию и раздиру [44]. Абсолютные значения напряжения при заданных удлинениях, прочности при растяжении и удлинении при разрыве для рассчитанных деформационных кривых находятся близко к таковым, наблюдаемым в экспериментах для ненаполненных резин на основе карбокислированных бутадиен-нитрильных эластомеров, вулканизованных серой [23].

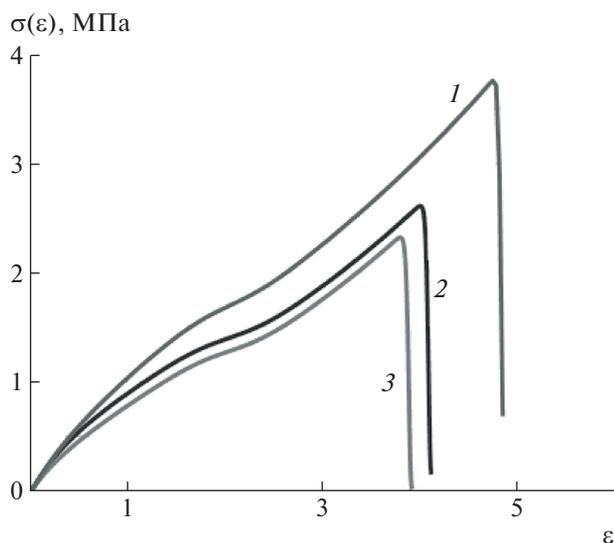


Рис. 6. Рассчитанные деформационные кривые для карбоксилированного бутадиен-нитрильного каучука при $T = 293$ К и скорости деформации 0.333 (1), 0.067 (2) и 0.003 с^{-1} (3).

На рис. 6 и 7 представлены рассчитанные деформационные кривые карбоксилированного бутадиен-нитрильного каучука при различных значениях скорости деформации и температуры. Видно, что прочность эластомера и относительное удлинение при разрыве возрастают с увеличением скорости деформации и уменьшением температуры. Такое поведение согласуется с экспериментально наблюдаемыми зависимостями для карбоксилированных каучуков, вулканизованных серой [45], свойства которых подчиняются принципу температурно-временной суперпозиции.

Таким образом, результаты расчетов по простой теоретической модели качественно согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает возможность использования результатов квантово-химических расчетов в качестве некоторых параметров модели. Следует заметить, что область применения данных параметров ограничивается видом теоретической модели. В частности, принятая модель не подходит для карбоксилированных эластомеров, вулканизуемых солями металлов. В этом случае образуются ионные поперечные связи, имеющие гетерогенный характер, и проведенные квантово-химические расчеты не применимы. Кроме того, модель вязкоупругости с одним временем релаксации справедлива только в относительно небольшом диапазоне скорости деформации и температуры. Для более широкого диапазона необходимо учитывать распределение времен релаксации.

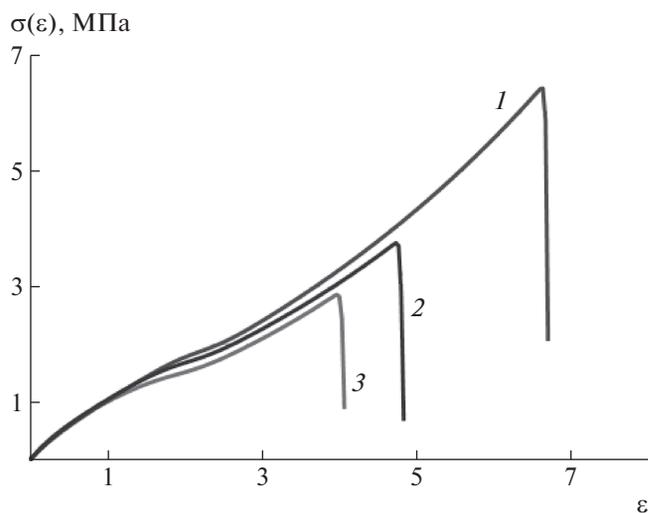


Рис. 7. Рассчитанные деформационные кривые для карбоксилированного бутадиен-нитрильного каучука при $T = 273$ (1), 293 (2) и 313 К (3). Скорость деформации 0.333 с^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью квантово-химического моделирования исследованы механизм образования и локальная динамика межмолекулярных взаимодействий в бутадиен-нитрильных эластомерах с функциональными карбоксильными и гидроксильными группами. Установлено, что межмолекулярные взаимодействия карбоксильных и гидроксильных групп имеют более высокую энергию, чем взаимодействия нитрильных групп, и могут выдерживать, не разрушаясь, более высокую механическую нагрузку. Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что поведение межмолекулярных взаимодействий карбоксильных и гидроксильных групп при воздействии механической нагрузки более соответствует понятию образования узла физической сетки, чем поведение взаимодействия нитрильных групп, которое в большей мере отвечает концепции “скользящих зацеплений”.

Проведенные квантово-химические расчеты демонстрируют, что в зависимости от химической природы функциональных групп и внешних условий (температура и деформация) межмолекулярные взаимодействия могут либо формировать узлы физической сетки эластомера, способные воспринимать внешнюю нагрузку, либо, наоборот, разрушаясь, изменять вязкоупругие свойства эластомера по классическому механизму. При этом соответствующий полимер будет или не будет способен образовывать физический гель.

Для иллюстрации возможности применения квантово-химических оценок параметров межмолекулярных взаимодействий при исследова-

нии свойств реальных полимеров предложена простая теоретическая модель, позволяющая описать упруго-прочностные свойства эластомеров с физической сеткой. Численный анализ модели, с использованием квантово-химических оценок параметров, показал ее качественное согласие с известными экспериментальными данными по упруго-прочностным свойствам карбоксилированных бутадиен-нитрильных каучуков, вулканизированных по звеньям бутадиена с помощью обычных вулканизирующих групп.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер темы АААА-А19119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gels and Other Soft Amorphous Solids / Eds by F. Horkay, J.F. Douglas, E. Del Gado. Washington: American Chemical Society, 2018.
- Polymer Gels, Gels Horizons: from Science to Smart Materials / Eds by V.K. Thakur, M.K. Thakur. Singapore: Springer Nature, 2018.
- Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Braudo E.E. // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 85.
- Hassan P.A., Verma G., Ganguly R. // Functional Materials / Eds by S. Banerjee, A.K. Tyagi. London: Elsevier, 2012.
- Solovyov M.Y., Raukhvarger A.B., Irzhak V.I. // Progr. Coll. Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 174.
- Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
- Irzhak V.I., Solov'ev M.E., Irzhak T.F. // Rev. J. Chem. 2018. V. 8. № 1. P. 76.
- Mandal U.K. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 12. P. 1653.
- Prochon M., Przepiorkowska A., Zaborski M. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3674.
- Ibarra L., Rodriguez A., Mora-Barrantes I. // Polym. Int. 2009. V. 58. P. 218.
- Wang J., Jia H., Tang Y., Ji D., Sun Y., Gong X., Ding L. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 1571.
- Laskowska A., Zaborski M., Boiteux G., Gain O., Marzec A., Maniukiewicz W. // eXPRESS Polym. Lett. 2014. V. 8. № 6. P. 374.
- Gaca I M., Zaborski M. // Polimery. 2016. V. 61. № 1. P. 31.
- Gusev Yu.K., Glukhovskoi V.S., Yudin V.P., Shvetsova E.A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2010. V. 37. № 2. P. T.13.
- Brzić S.J., Jelisavac L.N., Galović J.R., Simić D.M., Petković J.L. // Hem. Ind. 2014. V. 68. № 4. P. 435.
- Brzić S., Ušćumlić G., Milojković A., Rodić V., Bogosavljević M. // Scientific Techn. Rev. 2015. V. 65. № 4. P. 28.
- Brzić S.J., Ušćumlić G.S., Dimić M.V., Tomić M., Rodić V.Ž., Fidanovski B.Z. // Hem. Ind. 2016. V. 70. № 5. P. 547.
- Thomas S., Sinturel C., Thomas R. Micro and Nano-structured Epoxy / Rubber Blends. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. P. 320.
- Jerrams S.J., Harvey S.J. // Transactions on Modelling and Simulation. 1999. V. 21. P. 533.
- Wang Q., Yang F., Liu Y., Yang Q., Chen J., Guan H. // J. Thermoplast. Comp. Mater. 2012. V. 25. P. 305.
- Hassan M.A., Abouel-Kasem A., El-Sharief M.A. // J. Eng. Sci., Assiut Univ. 2010. V. 38. № 1. P. 119.
- Syed I.H., Stratmann P., Hempel G., Klüppel M., Saalwächter K. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 9004.
- Ibarra L. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. P. 927.
- Fritzsche J., Das A., Jurk R., Stöckelhuber K.W., Heinrich G., Klüppel M. // eXPRESS Polym. Lett. 2008. V. 2. № 5. P. 373.
- Pastor A., Mart'inez-Viviente E. // Coordinat. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 2314.
- Cohen Y., Avram L., Frish L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 520.
- Saalwächter K. // Polymer Science A. 2012. V. 2. P. 185.
- Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 3B. P. B864.
- Kohn W., Sham L. // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
- Miehlich B.A., Savin H.S., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. № 3. P. 200.
- Mueller M. Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation. New York: Kluwer Acad. Publ., 2002.
- Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1477.
- Levine I.N. Physical Chemistry. New York: McGraw-Hill, 2009.
- Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 014101.
- Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.-C., Lee S.C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- Rubinstein M., Panyukov S. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 6670.
- Livanova N., Karpova S. // Chem. Chem. Technol. 2011. V. 5. № 4. P. 423.
- Raukhvarger A.B., Solovyov M.Y., Irzhak V.I. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. № 4–5. P. 455.
- Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Капустин А.А. // Каучук и резина. 2002. № 4. С. 3.
- Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
- Регель В.П., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
- Klingender R.C. Handbook of Specialty Elastomers. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- Halpin J.C., Bueche F. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 3935.