СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 2, серия Б, 2022

К 90-летию кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева	83
ОБЗОРЫ	
Успехи в области синтеза олигомерных эпоксифосфазенов	
пониженной горючести В. В. Киреев, Ю. В. Биличенко, И. С. Сиротин, С. Н. Филатов	85
СИНТЕЗ	
Метакридатсолержащие фосфазеновые одигомеры	
И. С. Сиротин, Ву Суан Шон, Ю. В. Биличенко, Р. С. Борисов, Е. А. Горбунова, В. В. Киреев	107
Изучение взаимодействия полифенилсилсесквиоксана с борной кислотой в условиях механохимической активации	
В. В. Либанов, А. А. Капустина, Н. П. Шапкин	116
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	
Затравочная полимеризация стирола с обратимой передачей цепи для синтеза устойчивых дисперсий амфифильных блок-сополимеров и композиционных наночастиц	
Н. С. Серхачева, К. А. Рыжиков, Н. И. Прокопов, А. В. Плуталова, А. В. Большакова, Е. В. Черникова	124
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	
Гидрофильные модифицированные силоксановые покрытия	
В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, В. В. Истратов, О. В. Баранов	139
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	
Микропористые полимеры на основе жесткоцепных ди- и триацетилароматических соединений	
А. И. Ковалев, С. А. Бабич, М. А. Ковалева, Н. С. Кушакова, З. С. Клеменкова, З. К. Блинникова, А. Ю. Попов, И. А. Хотина	144
КОМПОЗИТЫ	
Эпоксидные нанокомпозиты, содержащие наночастицы серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами	

150

Л. Л. Гурьева, Л. И. Кузуб, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, В. И. Торбов, Н. Н. Дремова, Э. Р. Бадамшина

К 90-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС РОССИЙСКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

DOI: 10.31857/S2308113922020164

В текущем году исполняется 90 лет с момента создания кафедры химической технологии пластических масс в Московском химико-технологическом институте имени Д.И. Менделеева (МХТИ) – ныне Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ). Необходимость этого была обусловлена как интенсивным развитием химии полимеров, так и потребностью их зарождающегося производства в квалифицированных кадрах.

Организатором и первым заведующим стал выпускник Казанского университета И.П. Лосев – преподаватель кафедры органической химии МХТИ, проводивший научные исследования под руководством известного специалиста в области химии и технологии целлюлозы академика П.П. Шорыгина. Для работы на кафедре он пригласил талантливого изобретателя Г.С. Петрова – разработчика первой российской пластмассы "карболит", выпускаемой с 1916 г. на одноименном заводе в г. Орехово-Зуево.

В предвоенные годы научная работа кафедры химической технологии пластических масс была связана в основном с изучением процессов образования фенолформальдегидных, карбамидных и аминоформальдегидных олигомеров и совершенствованием технологии их производства. Одновременно сотрудники кафедры принимали участие в создании первых в стране производств поливинилхлорида и полиэтилена.

После окончания Великой Отечественной войны были начаты исследования в области синтеза термопластов (полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов), а также ионообменных смол. Значительные успехи в этой и смежных областях химии полимеров были достигнуты после избрания в 1958 г. заведующим кафедрой химической технологии пластических масс члена-корреспондента Академии наук (впоследствии академика) Василия Владимировича Коршака.

Выполненные под его руководством исследования по синтезу нового класса термостойких полимеров — полигетероариленов, а также элементоорганических полимеров получили признание и высокую оценку мировой научной общественности. В этот период у кафедры укрепились связи с научными учреждениями Академии наук, особенно с Институтом элементоорганических соединений (ИНЭОС РАН), в лабораториях которого студенты и аспиранты проводили научные исследования. Позднее многие из них остались работать в ИНЭОС и защитили кандидатские и докторские диссертации, а 14 человек стали руководителями лабораторий этого института.

С приходом в 1988 г. на должность заведующего кафедрой ее выпускника профессора В.В. Киреева получили дальнейшее развитие исследования в области химии и технологии элементоорганических олигомеров и полимеров. К началу 2000-х гг. на кафедре сложились два основных направления исследований:

 синтез фосфазенсодержащих полимеров и композиционных материалов на их основе;

 – синтез и исследование олиго- и полисилоксанов.

В развитие работ профессоров И.П. Лосева и Г.С. Петрова в последние годы начаты работы по синтезу нового типа полимеров — полибензоксазинов на основе доступных и дешевых фенолов, дифенолов, ароматических аминов и параформальдегида.

В течение всего периода своего существования кафедра постоянно проводила научные исследования в интересах промышленных предприятий. Многие из них были доведены до внедрения в производство, в частности:

• исследования в области пластических масс под руководством проф. Г.С. Петрова в 1940— 1950-ые гг., на основе которых были созданы полимерные материалы оборонного назначения (Государственная премия 1943 г.), клей БФ (Государственная премия 1949 г.), многочисленные композиционные материалы – фенопласты, мипора и другие;

• цикл исследований академика В.В. Коршака в области синтеза и производства новых полимерных материалов (Ленинская премия 1984 г.);

• разработка совместно с ВНИИХТ технологии первого в мире производства олигомерных фосфазенов и их промышленного использования для экстракционного извлечения тяжелых металлов (номинация на Ленинскую премию 1974 г. – проф. В.В. Киреев);

• разработка и внедрение в клиническую практику новых методов лечения, основанных на сорбции токсических веществ из крови и других биологических жидкостей (Государственная премия 1979 г. – проф. Ю.А. Лейкин);

• создание и внедрение технологии производства ряда кремнийорганических олигомеров (связующие КО-812, ВКЛ, ГЭКОС и т.д.) и термостойких негорючих композиционных материалов на их основе (1985–1995 гг. – проф. В.В. Киреев, в.н.с. Б.И. Дьяченко);

• разработка технологии производства нового поколения полимербетонов и их внедрение в дорожное и промышленное строительство (2000– 2010 гг. – проф. В.В. Киреев, г.н.с. В.П. Рыбалко);

• создание совместно с Закрытым акционерным обществом "ВладМиВа" кремнийоранических олигомерных модификаторов и их внедрение в производство высокоэффективных стоматологических полимерных материалов (2005— 2015 гг. – проф. С.Н. Филатов, проф. В.В. Киреев);

 разработка и внедрение совместно с рядом предприятий промышленной технологии производства каучуков анионной полимеризации (премия Правительства РФ за 2015 г. – проф. В.В. Киреев).

За последние 20 лет сотрудники кафедры опубликовали более 300 статей в отечественных и зарубежных журналах, из них около 40% увидели свет нашем журнале. В большей части статей соавторами выступали студенты. За этот же период сотрудниками кафедры защищено 4 докторских и 16 кандидатских диссертаций.

Главным результатом работы кафедры как подразделения высшего учебного заведения является подготовка специалистов, которых за 90 лет было выпущено около 3000 человек. Об уровне их подготовки и квалификации свидетельствуют следующие цифры: более 500 выпускников стали кандидатами наук; 96 человек — доктора наук, профессора; 28 человек — ректоры вузов и директора научных организаций; 17 человек — директора и главные инженеры заводов; 51 человек — заведующие кафедрами вузов и начальники лабораторий и подразделений отраслевых и научных учреждений и институтов Академии наук; 18 человек — лауреаты Государственных премий и премий Правительства.

Более 80 выпускников кафедры успешно работали и работают за рубежом (Китай, США, Германия, Польша, Канада, Египет, Ирак, Сирия, Чехия, Румыния, Болгария, Испания, Северная Македония, Люксембург и другие страны).

Все 9 нынешних преподавателей (из них 7 человек моложе 42 лет) кафедры являются ее выпускниками – 3 доктора наук, профессора, 6 кандидатов наук (5 доцентов, 1 ассистент). Помимо учебного процесса все они принимают активное участие в научной работе с привлечением к ней студентов, число которых на каждом курсе составляет более 30 человек. Квалификационный и возрастной состав коллектива кафедры химической технологии пластических масс позволяет надеяться на ее успешное развитие в будущем за счет эффективного сочетания учебного процесса и научной работы с целью развития творческого потенциала выпускников.

Редколлегия и редакция журнала поздравляют коллектив кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева с юбилеем и желают дальнейших успехов в работе! УДК 541.64:547.241

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

© 2022 г. В. В. Киреев^{а,*}, Ю. В. Биличенко^а, И. С. Сиротин^а, С. Н. Филатов^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия *e-mail: kireev@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Рассмотрены основные способы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров реакциями функциональных производных циклофосфазенов с глицидолом или эпихлоргидрином, а также окислением двойных связей в соединенных с атомами фосфора органических радикалах. Сопоставлены основные закономерности перечисленных процессов и показаны возможности регулирования свойств фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, которые после отверждения обычными для эпоксидных смол отвердителями образуют огнестойкие или полностью негорючие композиции.

DOI: 10.31857/S230811392202005X

Эпоксидные олигомеры (ЭО) находят все возрастающее применение в различных областях техники в качестве связующих полимерных композиционных материалов, лакокрасочных покрытий, диэлектрических материалов и для других целей [1–3]. Одним из недостатков этих олигомеров является горючесть, которую уменьшают введением в их состав вспомогательных веществ – антипиренов или включением в структуру молекул ЭО атомов или групп атомов, затрудняющих горение. Применение антипиренов (чаще оксидов и галогенидов металлов) обычно приводит к ухудшению механических характеристик материалов на основе ЭО и ограничивает их применение.

Наличие в молекулах ЭО галогенов и атомов фосфора приводит к пониженной горючести, однако это требует использования соответствующих исходных веществ, синтез и тем более производство которых могут быть сложными и затратными.

В последние годы успешно развивается направление, связанное с синтезом, ограничено горючих и даже полностью негорючих фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), содержащих в составе молекул группы $\equiv P=N-$. Цель настоящей работы – рассмотрение в основном публикаций последних 20 лет в данной области, выявление наиболее перспективных типов ФЭО в части доступности исходных соединений, простоты и эффективности методов получения указанных эпоксидов.

СИНТЕЗ ФЭО НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДОЛА

Еще с середины XX века были сделаны попытки синтеза фосфазенсодержащих соединений реакцией гексахлорциклотрифосфазена с глицидолом [4, 5]

$$P_{3}N_{3}Cl_{6} + HOCH_{2} \longrightarrow CH \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2}CH \longrightarrow CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}O$$
(1)

Однако в связи с неоднозначным протеканием указанной реакции и нестабильностью образующихся глицидилоксифосфазенов, в частности фосфазен-фосфазановой перегруппировки [6] и других возможных превращений с участием эпоксидных групп, указанное направление не получило дальнейшего развития. Тем не менее, в последние 10 лет М. Gouri и сотрудниками продолжили исследование продуктов реакции (1) и сообщили об образовании соединения I с выходом 78% за 45–48 ч в среде толуола при комнатной температуре в присутствии триэтиламина [7–13]. К сожалению, приведенный в работе [8] спектр ЯМР ³¹Р соединения I содержит лишь незначительный по интенсивности синглетный

сигнал $\delta_{\rm p} = 9.32$ м.д., относящийся к соединению I. Основные сигналы на этом спектре расположены в области $\delta_{\rm p} = -5...+5$ м.д. и свидетельствуют о деградации фосфазенового цикла с образованием, вероятно, связей P=O, P-OH и P-NH, и это через 48 ч реакции при комнатной температуре! Возможно, деструкция начинается именно с фосфазен-фосфазеновой перегруппировки [6]. Логично допустить, что при хранении продуктов реакции указанные преврашения будут протекать более глубоко. Тем не менее, эти олигомеры, содержание эпоксидных групп в которых авторы [7, 8] не приводят, хорошо совместимы с обычными эпоксидными смолами (DER-331, Epon-828, DER-732) и после отверждения 4,4'-диаминодифенилметаном образуют композиции с пониженной горючестью (UL-94–V0), чему, по-видимому, способствует введение фосфор-азотсодержащих соединений. Это предположение согласуется с данными анализа состава газов и твердого остатка, образующихся при нагревании композиции до 600°С [10].

По данным динамического ТГА наличие в композициях 5–20 мас. % продуктов реакции (1) существенно не влияет на массу твердого остатка при 600°С. Более того, при нагревании понижается температура начала потери массы, видимо, за счет деструкции менее стабильных фосфоразотсодержащих модификаторов. Незначительно изменяется и температура стеклования отвержденных образцов с указанным количеством добавок PN-компонента [10], равно как и величина модуля упругости [11]. Некоторое улучшение механических и диэлектрических свойств композиций с 5–10 мас. % продуктов реакции (1) авторы [12] связывают с оптимальной совместимостью органической смолы и фосфорсодержащих добавок.

При использовании в реакции с глицидолом вместо гексахлорциклотрифосфазена его производного с двумя хлорфосфазеновыми циклами $Cl_5P_3N_3OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OP_3N_3Cl_5$ [13] образуется соединение с 10 эпоксидными группами и эпоксидным эквивалентом EEW = 628 г/экв (вычислено 613 г/экв). Строение этого соединения подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H,

ЯМР¹³ С и ЯМР³¹ Р, однако проблема его стабильности во времени в работе [13], к сожалению, не рассмотрена.

СИНТЕЗ ФЭО ОКИСЛЕНИЕМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ, СВЯЗАННЫХ С АТОМАМИ ФОСФОРА

Известным способом синтеза эпоксидных соединений является окисление олефиновых связей надуксусной, надбензойной и другими надкислотами, а также перекисью водорода. Особенно легко подвергаются окислению аллильные группы органических радикалов, связанных с атомами фосфора в органофосфазенах [14]. Из-за невысокой стабильности алкоксифосфазенов для синтеза эпоксидных PN-содержащих олигомеров преимущественно используют арилоксифосфазены, в частности эвгенольные производные гексахлорциклотрифосфазена и высших циклов. Так, в работе [15] синтезировано гексааллильное соединение



которое при обработке *м*-хлорнадбензойной кислотой в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 48 ч с выходом 74% образует белый твердый гексаэпоксид



Оба соединения детально охарактеризованы методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹Н и ЯМР ³¹Р. Позже соединение II было выделено в кристаллическом виде с $T_{пл} = 82 \pm 1$ °C; его эпоксидирование в указанных выше условиях привело к образованию гексаэпоксида III в смеси с его димерным производным [16, 17] предполагаемого строения



Как считают авторы [16, 17], соединение IV образуется при взаимодействии енольной формы эпоксидной группы одной молекулы III с эпоксидной группой другой такой молекулы. Образование димера IV подтверждает его MALDI-TOF масс-спектр (рис. 1), содержащий наряду с пиком m/z = 1211 второй пик с удвоенным значением m/z = 2422. По соотношению интенсивностей этих пиков, а также по найденному значению эпоксидного числа 20.1% (расчет для соединения III – 21.3%) содержание димера в продукте эпоксидирования составляет ~30%.



Рис. 1. МАLDI-ТОF масс-спектр продукта эпоксидирования *гексакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена.

Примечательно, что в более поздней работе [18] также приведен лазерный масс-спектр соединения III с основным пиком m/z = 1210, однако область с m/z > 1400 на рис. 5 этой статьи не показана.

В противоположность III при синтезе его тетрамерного аналога эпоксидированием



наряду с основным октаэпоксидом VI ($T_{nn} = 84^{\circ}$ C) с m/z = 1468



на MALDI-TOF масс-спектре (рис. 2) появляются дополнительные пики других соединений [19]. Их интенсивность зависит от избытка надкислоты: при мольном соотношении V: м-хлорнадбензойная кислота, равном 1: 12, в составе продукта присутствуют соединения с m/z = 1582 и 1598, со-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64

№ 2 2022



Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазена (а) и продуктов его эпоксидирования в присутствии 12 (б) и 16 (в) моль *м*-хлорнадбензойной кислоты на 1 моль циклотетрафосфазена. 154 — молекулярная масса присоединившейся к эпоксиду *м*-хлорбензойной кислоты.

держащие соответственно две и одну неокисленные аллильные группы. Пики с m/z = 1636 и 1649 относятся к продуктам присоединения одной или двух молекул воды к молекуле VI, а пики $m/z \ge 1768$ соответствуют продуктам взаимодействия *м*-хлорбензойной кислоты с эпоксигруппами:



Показана возможность использования для синтеза эпоксипроизводных смеси хлорциклофосфазенов [PNCl₂]_{3–7} [19]: на MALDI-TOF масс-спектрах зафиксированы пики всех эвгенольных и эпоксидных гомологов. Однако попытка получить указанные соединения непосредственно в реакционной смеси после синтеза хлорциклофосфазенов в хлорбензоле без удаления последнего привела к образованию эпоксифосфазенов с одной или двумя группами Р–OH, образующихся вследствие частичного гидролиза атомов хлора следовыми количествами воды в исходной надкислоте [19].

Для синтеза ФЭО окислением двойных аллильных связей использован циклоспиротрифосфазен, в котором четыре атома хлора геминально замещены пирокатехином, а два других — эвгенолом [20]. Полученный окислением этого соединения диэпоксид использован для смешения с полиамидом-6 или полибутилентерефталатом; образующийся композит обладает улучшенными реологическими, морфологическими и механическими свойствами.

ФЭО, полученные окислением эвгенольных производных хлорциклофосфазенов, содержат до 15–20% эпоксидных групп, отверждаются обычными для органических эпоксидов отвердителями с образованием самозатухающих или негорючих композиций. Однако практическая реализация этого способа затруднена из-за многостадийности процесса, его продолжительности и необходимости использования нестабильных окислителей.

ФЭО, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПИХЛОРГИДРИНА

Реакция эпихлоргидрина (ЭХГ) с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (чаще фенолы и амины), лежит в основе наиболее распространенных методов синтеза эпоксидных олигомеров



(здесь и ниже X=О или NH).

Применительно к ФЭО исходными для их получения в реакции с ЭХГ чаще являются гидроксиарилоксифосфазены или их аминосодержащие аналоги



В случае наиболее доступного и дешевого гексахлорциклотрифосфазена при его взаимодействии с дифенололами вследствие высокой функциональности хлорфосфазена для исключения гелеобразования используют три основных подхода: временную блокировку одной группы ОН дифенола с ее регенерацией после образования арилоксифосфазена; понижение функциональности гексахлорциклотрифосфазена замещением части атомов хлора на инертные радикалы; использование избытка дифенола.

Первый подход реализован на примере *n*-метоксифенола [21] и *n*-гидроксибензальдегида [22–24]

Nº 2

том 64

2022



В случае *n*-гидроксибензальдегида синтез ФЭО осуществлен по трем направлениям (схема (3)): через метилольные производные феноксифосфазенов

(путь A) [25], через гидроксиарилоксиазометиновые соединения (путь B) и эпоксидированием карбоксифеноксициклофосфазенов (путь C) [23, 24, 26].



Здесь и ниже Ar =
$$(H_3)$$
,

ДГЭБА (диглицидиловый эфир бисфенола A) CH₂—CH₂CH₂OArOCH₂CH—CH₂ О

Синтезированные в работах [22–26] ФЭО и их композиции охарактеризованы спектроскопией ИК и ЯМР; к сожалению, в них не приведены значения эпоксидного эквивалента, по которому авторы рассчитывали необходимое количество отвердителей. Отвержденные ароматическими диаминами ФЭО образуют самозатухающие композиции с огнестойкостью V-0 (UL-94) и LOI 32-34.

В случае необходимости функциональность образующегося *гексакис-(n-гидроксифенокси)*циклотрифосфазена понижают предварительным

взаимодействием, например, с *бис*-(этокси)хлор фосфатом [21]

$$P_{3}N_{3} + O - OH_{6} + nClP(O)(OEt)_{2} \rightarrow$$

$$P_{3}N_{3} - O - OP(O)(OEt)_{2} \Big|_{n} O - OH_{m}$$

Однако чаще синтез гидроксиарилоксифосфазенов и ФЭО на их основе осуществляют предварительным частичным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на инертные радикалы. Например, при взаимодействии тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена с гидрохиноном [27] или бисфенолом А [28, 29] образуются тетрафеноксидигидроксиарилоксициклотрифосфазены, эпоксидированием которых получены соответствующие диэпоксиды



$$\longrightarrow P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b(OArOCH_2CH-CH_2)_c$$

$$\Phi_{30} O'$$

Здесь Ar = - CH_3 - CH_3 - CH_3

2022

№ 2

том 64

Все ФЭО, образующиеся при различном мольном соотношении x = гексахлорциклотрифосфазен : *n*-хлорфенол, содержат по нескольку соединений, при этом основными (40–46%) являются задаваемые указанным соотношением (рис. 3). При этом наиболее сложным по составу

Как полагают авторы [27-29], эти продукты содержат до 90% соединений приведенной выше формулы и имеют значениями EEW от 500 до 600 г/экв. К сожалению, исходный $P_3N_3(OPh)_4Cl_2$ в работах [27-29] не охарактеризован по содержанию в нем соединений с различной степенью замещения атомов хлора, соответственно не определен и точный состав образующихся ФЭО.

В работах [30, 31] проведен анализ MALDI-ТОF масс-спектров продуктов, образующихся на всех стадиях процесса по схеме



Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектры: а, б, в – хлорфеноксигидроксиарилоксициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b$; г, д, е – хлорфенокси-гилицидилоксиарилоксициклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_a(OArOH)_b(OArOCH_2CH - CH_2)_c$.

Мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : NaOC₆H₄Cl при синтезе исходных $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_aCl_{6-a}$: x = 2 (а, г), 3 (б, д) и 4 (в, е).

является ФЭО, полученный при x = 2, который включает смесь соединений, содержащих от одной до четырех эпоксидных групп (табл. 1).

Столь сложный состав ФЭО на основе частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов не влияет на их способность к от-



верждению, но, естественно, скажется на параметрах образующейся трехмерной сетки. Оригинальный метод получения ФЭО, предложенный в работах [32, 33], представлен на

Таблица 1. Содержание индивидуальных соединений в эпоксифосфазенах P₃N₃(OC₆H₄Cl)_a (OArOH)_b(OArOCH₂CH — CH₂)_c

Соединение со значением <i>m/z</i>	a : b : c	Содержание (%) соединений в ФЭО, полученных при различных <i>х</i>			
		x = 2	x = 3	x = 4	
1056	5:0:1	_	—	23	
1156	4:1:1	8	_	25	
1212	4:0:2	12	27	46	
1311	3:1:2	40	29	6	
1366	3:0:3	13	44	_	
1466	2:1:3	14	_	—	
1522	2:0:4	8	_	—	
1622	1:1:4	5	_	_	
Эпоксидное число, % (вычислено/найдено)		9.7/9.1	7.1/6.8	6.3/5.9	

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2 2022

приведенной ниже схеме



Строение конечного диэпоксида подтверждено спектрами ЯМР ¹Н, ЯМР ¹³С, ЯМР ³¹Р и функциональным анализом: EEW = 674 г/экв (вычислено 642 г/экв). Тем не менее, авторы не исключают наличия в олигомере некоторого количества соединений с двумя или тремя спироциклическими фосфазеновыми фрагментами. У отвержденных ароматическими диаминами или новолаком композиции указанного диэпоксида Т_с находится в пределах 157–164°С, кислородный индекс (LOI) 31-32 и индекс негорючести V-0 (по стандарту UL-94) [32]. Нанокомпозиты на его основе, содержащие 0.125-0.175 об. % графена, имеют повышенные механические свойства, обладают электрической проводимостью до 10⁻³ См/м и являются самозатухающими [33].

С целью повышения содержания фосфора и понижения вязкости ФЭО для их синтеза вместо бисфенола А используют резорцин [34].

При взаимодействии избытка резорцина и гексахлорциклотрифосфазена образующаяся смесь была очищена от избытка дифенола многократной экстракцией водой, а полученный *гексакис*-(*м*-гидроксифенокси)циклотрифосфазен охарактеризован спектроскопией ЯМР ¹Н и ЯМР ³¹Р ($\delta_p = 9.8$ м.д.), а также лазерными масс-спектрами (*m*/*z* = 790) [34]. Реакция этого полифенола в среде избытка ЭХГ в присутствии спиртового растовора щелочи приводит к образованию соответствующего гексаэпоксида (*m*/*z* = 1126) с примесью не более 5% пентаэпоксидного соединения.

Эпоксидное число данного олигомера составляет ~20, а содержание в нем фосфора около 8%. При отверждении его диаминами или ангидридами образуются полностью негорючие композиции. Хотя большинство ФЭО синтезируют на основе гексахлорциклотрифосфазена, в работе [35] для их получения использован линейный полидихлорфосфазен, превращенный в полиэпоксид через последовательные стадии



По данным ГПХ продукт ФЭО-Л имел $M_n = 186 \times 10^3$, $M_w = 374 \times 10^4$ и эпоксидный эквивалент EEW = 671 г/экв, что при указанном соотношении звеньев (0.6 и 0.4) не соответствует расчетному значению 264 г/экв.

Вызывает удивление наличие двух сигналов в области $\delta_{\rm p} = -17$ и -20 м.д. на ЯМР ³¹Р-спектре ФЭО-Л; маловероятно, что наличие удаленного от атомов фософора глицидильного фрагмента в фенокси-радикалах сильно скажется на энергии перехода между уровнями магнитной энергии ядер атомов фосфора с различными арилоксизаместителями. Необычной представляется также эволюция спектров ЯМР³¹Р полидихлорфосфазена ($\delta_p = ~18.2$ м.д.) при частичном замещении в нем атомов хлора на *n*-формилфениленокси-радикалы. На спектре частично замещенного полихлорфосфазена проявляются концевые группы Cl₃P= и POCl₂, концентрация которых, судя по интенсивности сигналов, достаточно высока и не соответствует заявленной авторами молекулярной массе исходного полидихлорфосфазена 101 × 10³. Возможно, при реакции последнего с фенолятом *n*-формилфенола протекают побочные деструктивные процессы.

Тем не менее ФЭО-Л оказались эффективными модификаторами обычных олигоэпоксидов; так, при введении ФЭО-Л в количестве 10– 30 мас. % в ДГЭБА в 2.5 раза повышаются максимальная скорость отверждения композиции, более чем в 2 раза ударная прочность, хотя при этом понижается прочность на разрыв и изгиб. Значения LOI при содержании ФЭО-Л 30% увеличивается до 32, а композиция является сомозатухающей (V-0 по UL-94).

Рассмотренные выше методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, как правило, многостадийные, что затрудняет их практическую реализацию. В связи с этим по аналогии с промышленными эпоксидными олигомерами, синтезируемыми с использованием в основном трех исходных компонентов — полифенолов или ароматических диаминов, эпихлоргидрина и щелочи, представлялось интересным распространить данный подход на получение ФЭО с включением в состав исходных смесей кроме трех указан-

2022

ных соединений еще и гексахлорциклотрифосфазен. Были использованы три основных схемы синтеза, представленные ниже в виде превращений D, E и F:





Основным в этой схеме является синтез промежуточных гидроксиарилоксифосфазенов, для образования которых требуется значительный избыток дифенолов как для достижения максимального замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене, так и для исключения гелеобразования в случае превращений Е и F.

При использовании монофенолята бисфенола А (путь D) процесс осложняется наличием в феноляте равновесных количеств дифенола и его ди-

фенолята, что приводит к образованию гидроксиарилоксифосфазенов (ГАРФ), содержащих наряду с основным количеством P_3N_3 (OArOH)₆ (m/z == 1500 на рис. 4) и его катионизированной ионом Na формы (m/z = 1522), а также димера с (m/z == 2766) и аналогов последнего с неполностью замещенными атомами хлора $m/z \le 2542$ [36]. Несмотря на относительно невысокое содержание димерных соединений (менее 20%) получаемые гидроксиарилоксифосфазены являются высоковязкими веществами. Их эпоксидирование в избытке ЭХГ в присутствии спиртового раствора КОН приводит к образованию полутвердых ФЭО с эпоксидным числом до 12%, что ниже расчетного для гексаэпоксида и свидетельствует о незавершенном эпоксидировании гидроксиарилоксифосфазена, полученного через монофенолят.

где



Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр гидроксиарилоксифосфазенов, синтезированных реакцией фенолятов дифенилолпропана с гексахлорциклотрифосфазеном в мольном соотношении 12 : 1 (Na : дифенол = 0.8 : 1.0).

ГХФ и бисфенол A в расплаве и в растворе не реагируют до 200°С [37], однако в присутствии карбоната калия при 170°С реакция завершается за 2–3 ч, при этом наряду с целевым $P_3N_3(OArOH)_6$ (m/z = 1521) (рис. 5), в составе ГАРФ появляется продукт алклирования гексаэпоксида *n*-изпропенилфенолом; последний образуется при разложении бисфенола A или (в меньшей степени) связанных с атомами фосфора фосфазенового цикла фрагментов бисфенола A:





где
$$Z = H$$
 или $-P = N - .$

2022

Nº 2



Рис. 5. Масс-спектр MALDI-TOF фосфазенового продукта реакции гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана в расплаве при 170°С в присутствии K₂CO₃.



Рис. 6. Масс-спектр MALDI-TOF продукта взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана в среде пиридина при 110°С.

Как следует из рис. 5, алкилированию подвергаются от 1 до 4 связанных с атомами фосфора радикалов бисфенола, о чем свидетельствуют: пики с m/z = 1655, 1921 и 2055, разница между которыми ($\Delta m/z = 134$) соответствует молекулярной массе присоединившихся молекул *n*-изопропенилфенола.

Алкилирование арилоксирадикалов в образующихся гидроксиарилоксифосфазенах имеет место и при осуществлении взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с избытком бисфенола А в среде пиридина при 110°С (рис. 6), хотя и в меньшей степени.

При эпоксидировании этого гидроксиарилоксифосфазена в среде ЭХГ формируется ФЭО с преимущественным содержанием гексаэпоксида с m/z = 1836 (рис. 7).

С целью максимального упрощения синтеза ФЭО была использована одностадийная схема получения смеси обычного и фосфазенового



Рис. 7. MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксидирования гекса(гидроксиарилокси)циклотрифосфазена.

эпоксидов в избытке эпихлоргидрина — условно названная однореакторной [38, 39].

При наличии в исходной смеси четырех исходных компонентов (бисфенол, эпихлоргидрин, КОН и

гексахлорциклотрифосфазена) возможно одновременное протекание следующих реакций, приводящих к образованию ФЭО, состоящего из двух фракций – фосфазеновой (ЭФ) и органической (ЭО):



В выбранных условиях (температура 100°С, продолжительность 10 ч) независимо от избытка дифенола в интервале от 6 до 16 молей на моль

гексахлорциклотрифосфазена образующаяся фосфазеновая фракция (ЭФ) по данным MALDI-TOFспектрометрии содержит преимущественно три

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2 2022



Рис. 8. MALDI-TOF масс-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола А. x – Мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : бисфенол А в реакционной смеси равно 6 (*a*), 8 (*b*), 10 (*b*), 12 (*c*) и 16 (*d*).

соединения, которым соответствуют пики с m/z = 1338, 1588 и 1872, формулы этих соединений представлены на рис. 8.

Как видно, по мере увеличения избытка дифенола наблюдается незначительный рост содержания монохлорпентаглицидилоксиарилоксициклотрифосфазена с m/z = 1588 за счет частичной конверсии одного из двух оставшихся атомов хлора в арилоксипроизводное, однако полного замещения хлора в цикле не происходит. При этом в составе ФЭО за счет повышения содержания органического эпоксида уменьшается доля фосфазеновой фракции (табл. 2), а вместе с ней содержание фосфора, хлора и, естественно, падает и огнестойкость (табл. 3). В то же время эпоксидное число ФЭО с увеличением доли органического эпоксида растет.

Синтез ФЭО однореакторным (one-spot) методом на основе резорцина приводит к образованию фосфазеновой фракции [40], состав которой также зависит от мольного соотношения гексахлорциклотрифосфазен : резорцин. Так, при ука-

Образец, №	Значение <i>х</i> (число молей бисфенола А на 1 моль ГХФ)	Количество ЭФ-фракции (мас. %), рассчитанное				
		по данным ГПХ	по содержанию			
			фосфора	хлора	эпоксидных групп	
1	8	49	49	60	60	
2	10	41	32	50	41	
3	12	36	30	41	33	

Таблица 2. Содержание и состав фосфазеновых фракций в смеси эпоксидных олигомеров, полученных однореакторным методом

Таблица 3. Огнестойкость отвержденных эквивалентным количеством метилтетрагидрофталевого ангидрида композиций на основе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ЭО + ЭФ), определенная по ГОСТ 28157-89

	Горизонтально закј	репленный образец	Вертикально закрепленный образец	
Образец*, №	время горения, с	скорость горения, мм/мин	время горения (с) после приложения пламени (первого/второго)	наличие горящих капель
1	13	0	13/22	нет
2	22	2	20/26	нет
3	60	10	150/-	нет

* По табл. 2.

занном соотношении 1 : 24 образующийся фосфазеновый компонент по данным MALDI-TOF содержит соединения общей формулы

$$N_3P_3Cl_n \left(OC_6H_4OCH_2CH-CH_2\right)_{6-n}$$

в которой n = 2 (20–30% тетраэпоксида), n = 1(более 50% пентаэпоксида) и всего лишь 2–5% гексаэпоксида (n = 0). При этом в составе фосфазенсодержащих фракций присутствуют заметные количества хлоргидринных групп, свидетельствующих о незавершенном дегидрохлорировании.

Второй особенностью резорциновых ФЭО является наличие в них значительного количества соединений, молекулы которых содержат по два и даже по три фосфазеновых цикла, соединенных *м*-диоксифениленовыми фрагментами. Но при мольном соотношении гексахлорциклотрифосфазен : резорцин \geq 24 содержание данных олигомеров уменьшается и в состав ЭФ входят в основном указанные выше тетра- и пентазамещенные циклофосфазены. Эти ФЭО содержат 3–5% фосфора, 29–30% эпоксидных групп и имеют вязкость при 70°С близкую к вязкости ДГЭБА и в 10–15 раз ниже, чем у ФЭО на основе бисфенола А.

Сравнение ФЭО, синтезированных one-spot методом на основе бисфенола А и резорцина (табл. 4) показывает, что резорциновые олигомеры содержат больше фосфора и хлора и имеют большие значения эпоксидного числа.

Путь F в схеме (5), используемый для понижения функциональности гексахлорциклотрифос-

2022

КИРЕЕВ и др.

Мольное	Выход, %		Найдено, %			
соотношение ГХФ : дифенол	общий	фосфазеновой фракции*	фосфор	хлор	эпоксигруппы**	
		ФЭО на основе (бисфенола А [17]			
1:6	65	39***	2.4	2.2	14.1	
1:8	83	55	3.1	2.7	17.1	
1:10	85	41	2.3	1.9	19.0	
1:12	86	33	1.8	1.5	20.0	
1:16	88	29	1.5	1.2	21.4	
ФЭО на основе резорцина [40]						
1:8	61	73	6.8	10.8	5.5	
1:10	71	51	4.8	8.3	14.5	
1:12	77	42	4.0	4.4	21.0	
1:16	89	32	3.0	2.4	28.6	
1:24	90	21	2.0	1.9	29.6	

Таблица 4. Сравнительный анализ ФЭО, синтезированных one-spot методом на основе бисфенола A и резорцина

* Среднее значение по данным ГПХ, содержанию фосфора, хлора и эпоксидных групп.

** Вычислено для DGEBA 25.0%, бис-глицидилокси-м-фенилена 38.7%, для N₃P₃(OArOCH₂CH—CH₂)₆ 14.0 и 22.9% соответственно для производных бисфенола A и резорцина.

*** по данным ГПХ растворимой части ФЭО.

фазена путем частичного замещения в нем атомов хлора на инертные ароматические радикалы [30], также был исследован в рамках однореакторного метода синтеза ФЭО. В исходную смесь гексахлорциклотрифосфазена, дифенола, избытка ЭХГ и акцептора HCl в качестве регулятора функциональности смеси вводили фенол [41].

Были осуществлены два варианта этого процесса: вариант А – одновременное введение всех четырех реагентов и использование КОН в качестве акцептора HCl; в варианте В на первой стадии к раствору гексахлорциклотрифосфазена в ЭХГ добавляли фенол и К₂СО₃, а на второй бисфенол и твердый КОН [41].

`ó

Вариант А

$$P_3N_3Cl_6 + nC_6H_5OH + u_{36}$$
. HOArOH + CICH₂CH CH₂CH CH₂ CH₂ KOH
 $\rightarrow P_3N_3(OC_6H_5)_n(OArOCH_2CH - CH_2)_{6-n} + C_6H_5OCH_2CH - CH_2 + O$
Эпоксициклофосфазен Фенилглицидиловый эфир
+H₂C - CHCH₂OArOH + H₂C - CHCH₂OArO - CH₂CH - CH₂
О ПГОГА О О ПГОГА

ò

МГЭБА

ДГЭБА

m/z	Формула соединения*	Относительное содержание соединения (мас. %) в продуктах, полученных:			
		по варианту А	по варианту В		
636	P ₃ N ₃ Cl(OPh) ₅	12.3	3.6		
654	P ₃ N ₃ Cl ₄ (OPh)(OArOGly)	_	3.0		
768	P ₃ N ₃ Cl ₂ (OPh) ₃ (OArOGly)	1.6	7.2		
826	P ₃ N ₃ Cl(OPh) ₄ (OArOGly)	14.0	8.6		
958	P ₃ N ₃ Cl(OPh) ₃ (OArOGly)(OArOGly')	_	5.0		
960	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOH)(OArOGly)$	_	8.5		
1016	P ₃ N ₃ Cl(OPh) ₃ (OArOGly) ₂	22.2	9.2		
1150	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOH)(OArOGly)_2$	_	3.0		
1206	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOGly)_3$	25.0	19.3		
1397	P ₃ N ₃ Cl(OPh)(OArOGly) ₄	16.7	_		
1587	P ₃ N ₃ Cl(OArOGly) ₅	1.0	-		

Таблица 5. Состав синтезированных по вариантам А и Б фосфазеновых фракций по данным MALDI-TOF-спектрометрии (мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол A = 1 : 3 : 5)

*
$$Ph = -C_6H_5$$
, $Ar = -C_6H_5$, $Ar = -C_6H$

Вариант В

 $P_{3}N_{3}Cl_{6} + nC_{6}H_{5}OH \xrightarrow{\text{растворитель ЭХГ}}_{K_{2}CO_{3}} P_{3}N_{3}(OC_{6}H_{5})_{n}Cl_{6-n} \xrightarrow{\text{excess HOArOH + CICH_{2}CH - CH_{2}}}_{KOH}$ $\longrightarrow P_{3}N_{3}(OC_{6}H_{5})_{n}(OArOCH_{2}CH - CH_{2})_{6-n} + M\Gamma \Im EA + Д\Gamma \Im EA$ Эпоксициклофосфазен

(МГЭБА – моноглицидиловый эфир бисфенола А).

В обоих вариантах синтеза с выходом 70–75% образуются ФЭО, содержание фосфазеновой фракции в которых зависит от соотношения гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол и изменяется в пределах 40–50%.

По данным спектроскопии ЯМР ³¹Р смешанные феноксиглицидилоксициклотрифосфазены содержат по меньшей мере по одному остаточному атому хлора (табл. 5), при этом число таких соединений и их молекулярная масса уменьшаются

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64

с увеличением мольного соотношения гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол (рис. 9).

Как следует из табл. 5, при мольном соотношении гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол = 1 : 3 : 5 образуются более однородные по составу ЭФ, полученные по варианту А, хотя основными в обоих вариантах являются ди- и триглицидиловые эфиры арилокситрифосфазенов — 47 и 31% соответственно в вариантах А и В. Особенностью ФЭО пониженной функциональности, синтезируемх по вариантам А и В, является

Nº 2

2022



Рис. 9. MALDI-TOF масс-спектры эпоксициклофосфазенов, полученных по варианту A при мольных соотношениях гексахлорциклотрифосфазен : фенол : бисфенол A = 1 : 2 : 5 (*a*), 1 : 2 : 6 (*b*), 1 : 4 : 3 (*b*) и 1 : 4 : 4 (*c*).

наличие во всех составляющих фосфазеновую фракцию соединениях остаточного хлора.

Органическая фракция ФЭО, синтезированных при указанном мольном соотношении реагентов, по данным хромато-масс-спектрометрии [41] содержит до восьми соединений, основным среди которых является диглицидиловый эфир бисфенола A в количестве 50–60 мас. %.

Другими наиболее значимыми соединениями в этой фракции являются предшественник ДГЭБА – моноглицидиловый эфир бисфенола A, а также продукты побочных превращений, например, с деметилированной изопропильной группой. Существенным преимуществом ФЭО пониженной функциональности, получаемых на основе смесей фенола и бисфенола, является их пониженная вязкость, приближающаяся при температуре 70°С к вязкости обычных эпоксидных олигомеров (ДГЭБА, эпоксидиановая смола).

Изложенное выше позволяет сделать следующие заключения. Наиболее простые и удобные методы синтеза $\Phi \Theta O$ – эпоксидирование гидроксиарилоксифосфазенов, осуществляемое постадийно (синтез гидроксиарилоксифосфазенов и их последующее взаимодействие с эпихлоргидрином или непосредственно в одну стадию в одном реакторе). Образующаяся в первом случае фосфазеновая фракция $\Phi \Theta O$ в зависимости от условий (растворитель, избыток бисфенола, температура и продолжительность) может не содержать остаточного хлора, в то время как при одностадийном синтезе его доля в фосфазеновой фракции составляет 2.2–2.7% при содержании фосфора 4–5%.

Наличие этих двух элементов в составе ФЭО обеспечивает их пониженную горючесть (V-1 или V-0 по UL-94). Важным фактором при практическом применении является возможность регулирования вязкости ФЭО частичной заменой бисфенола А на фенол или полной заменой бисфенола А на резорцин. С использованием полученных результатов [38–41] создана опытная установка синтеза различных ФЭО производительностью 1 кг/сутки [42].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10204).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Potter W.G.* Epoxy Resins. New York: Springer-Verlag, 1970. P. 92.
- 2. Handbook of Composites / Ed. by *G. Lubin*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982. P. 57.
- 3. *Lee H., Neville K.* Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967. Ch. 20.
- Николаев А.Ф., Ван Эр-Тень, Зырянова Г.А., Лебедева Э.В., Афанасьева А.С. // Пласт. массы. 1966. № 3. Р. 17.
- 5. Николаев А.Ф., Ван Эр-Тень., Зырянова Г.А., Балаева Г.Л., Григорьева Г.М., Дрейман М.А. // Пласт. массы. 1967. № 9. Р. 24.
- 6. *Hayes R.F., Allen C.W.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 5. P. 2060.
- El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 2101.
- El Gouri M., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. // Ann. Chim., Science des Materiaux. 2010. V. 35. № 1. P. 27.
- El Gouri M., Cherkaoui O., Ziraoui R., El Harfi A. // J. Mater. Environ. Sci. 2010. V. 1. № 3. P. 157.
- El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S. E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A. // J. Mater. Environ. Sci. 2011. V. 2. № 4. P. 319.
- El Gouri M., El Mansouri A., El Gouri R., Hadik N., Outzourhit A., El Harfi A. // J. Mater. Environ. Sci. 2014. V. 5. № 2. P. 400.
- Dagdag O., El Gouri M., El Mansouri A., Outzourhit, A., El Harfi A., Cherkaoui O., El Bachiri A., Hamed O., Jodeh S., Hanbali G., Khalaf B. // Polymers. 2020. V. 12. № 4. P. 921.
- 13. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu G.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 103. № 1. P. 96.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

- Gleria M., Minto F., Tiso B., Bertani R., Tondello E., Pò R., Fiocca L., Lucchelli E., Giannotta G., Cardi N. // Designed Monomers Polymers. 2001. V. 4. № 3. P. 219.
- Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A. // Designed Monomers Polymers. 2003. V. 6. № 3. P. 245.
- Kireev V.V., Bredov N.S., Bilichenko Yu.V., Lysenko K.A., Borisov R.S., Chuev V.P. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 6. P. 609.
- Kireev V.V., Bilichenko Yu.V., Borisov R.S., Sirotin I.S., Filatov S.N. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 243.
- 18. *Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C.* //Chem. Eng. Jl. 2020. V. 390. P. 124620.
- Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5–6. P. 241.
- Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini P., Acierno D., Gleria M., Bertani R. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90(2 SPEC. ISS.). P. 234.
- 21. *Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Yuan C.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 6. P. 972.
- 22. Lakshmikandhan T., Sethuraman K., Chandramohan A., Alagar M. // Polym. Compos. 2017. V. 38. P. E24.
- 23. *Xu G.-R., Xu M.-J., Li B.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 109. P. 240.
- You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. // Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements. 2014. V. 189. № 4. P. 541.
- Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 7–8. P. 407.
- 26. Филатов С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.
- 27. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // RSC Adv. 2012. V. 2. Nº 13. P. 5789.
- 28. *Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. //* J. Macromol. Sci., Phys. 2010. V. 49. № 5. P. 1002.
- 29. *Bai Y., Wang X., Wu D.* // Industr. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 46. P. 15064.
- Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 10. P. 1600.
- 31. *Терехов И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
- 32. Jian S., Xiaodong W., Dezhen W. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4047.
- 33. *Hua F., Xiaodong W., Dezhen W.* // Industr. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 30. P. 10160.
- 34. *Бригаднов К.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
- Liu H., Wang X., Wu D. // Polym. Degrad. Stab. 2015.
 V. 118. P. 45.

том 64 № 2 2022

- Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7-8. P. 412.
- 37. Сиротин И.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
- Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 471.
- 39. Пат. 2537403 Россия // Б.И. 2015. № 1.

- 40. Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu Jianxin, Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V. // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
- 41. Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Jianxin Mu, Kuznetsov D.A., Eroshenko A.V., Filatov S.N., Sirotin I.S. // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 1914.
- 42. Биличенко Ю.В., Зыонг Н.Т., Лось Н.С., Сиротин И.С., Киреев В.В., Филатов С.Н. // Хим. пром-сть сегодня. 2020. № 1. С. 18.

—— СИНТЕЗ ———

УДК 541.64:547.241

МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАЗЕНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

© 2022 г. И. С. Сиротин^{*a*}, Ву Суан Шон^{*a*}, Ю. В. Биличенко^{*a*}, Р. С. Борисов^{*a,b,c*}, Е. А. Горбунова^{*a*}, В. В. Киреев^{*a,**}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия ^b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия ^c Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, Россия *e-mail: kireev.v.v@muctr.ru Поступила в редакцию 29.12.2021 г. После доработки 31.01.2022 г. Принята к публикации 07.02.2022 г.

Реакцией фосфазенсодержащих эпоксидных соединений с метакриловой кислотой синтезированы метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры, которые охарактеризованы спектрами ЯМР ¹Н и ЯМР ³¹Р, MALDI-TOF-масс-спектрометрией и функциональным анализом. Метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры с добавкой 0.5% гидрохинона стабильны в процессе хранения при обычной температуре в течение двух—трех недель, но легко сополимеризуются с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила с образованием сополимеров с количественным содержани-ем гель-фракции.

DOI: 10.31857/S2308113922020127

Олигомерные фосфазены представляют все возрастающий интерес в связи с широкими возможностями их применения для получения термо- и огнестойких полимеров и композиционных материалов на их основе [1–5]. Для этого чаще используют олигофосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора органических радикалах функциональные группы – гидроксильные [6–9], альдегидные [10–12], карбоксильные, аминные [13–15], эпоксидные [16–21], эвгенольные [18, 22–25] и другие.

Особенно перспективными представляются фосфазенсодержащие метакриловые олигомеры (ФМО), которые получены взаимодействием гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с мета-крилоилхлоридом [12]. Однако последний является малодоступным, дорогим и неудобным в работе вследствие гидролитической нестабильности.

Более перспективной для синтеза ФМО представляется реакция метакриловой кислоты с фосфазенсодержащими эпоксидными олигомерами (ФЭО), удобные и эффективные методы синтеза которых разработаны в последние годы [16–21]. Цель настоящей работы — установление оптимальных условий реакции метакриловой кислоты с ФЭО, а также состава, строения и некоторых свойств образующихся ФМО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные ФЭО были синтезированы двухстадийным методом: сначала взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с избытком бисфенола А получали гидроксиарилоксициклотрифосфазены в смеси с бисфенолом, а затем обработкой этой смеси избытком эпихлоргидрина синтезировали ФЭО (табл. 1), содержащие 32– 59% эпоксифосфазена и диглицидиловый эфир бисфенола А. Некоторые характеристики исходных ФЭО представлены в табл. 1. Эти смеси двух эпоксидов обработкой метакриловой кислотой переводили в ФМО, также состоящие из двух фракций – фосфазеновой и, преимущественно, *бис*-(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропана:



(I – эпоксифосфазен, II – фосфазеновая фракция, III – диглицидиловый эфир бисфенола A, IV – *бис*-(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропан; здесь и ниже



Строение исходных ФЭО было подтверждено спектрами ЯМР ¹Н и ЯМР ³¹Р (рис. 1); последние характеризуются синглетным сигналом $\delta_p = 8.5$ м.д. свидетельствующим о сохранении неизменным трифосфазенового цикла в процессе их образования.

Присоединение метакриловой кислоты к смеси эпоксидов контролировали по спектрам ЯМР ¹Н, а также по данным функционального анализа (табл. 2). Как следует из этой таблицы, содержание фосфазеновой фракции и *бис*-(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропана в образующихся ФМО соответствует содержанию их предшественников в исходном ФЭО, хотя содержание метакриловых групп (бромное число) несколько ниже расчетного для смесей $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3) = CH_2]_6$ и *бис*-(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропана различного состава, особенно для олигомера ФМО-12.

Сопоставление спектров ЯМР ³¹Р трех полученных ФМО (рис. 1) позволяет заключить, что реакция (1) протекает полностью в случае олигомеров ФМО-16 и ФМО-24, спектры которых одинаковы и характеризуются наличием синглетного сигнала $\delta_p = 8.4$ м.д. В то же время спектр ЯМР ³¹Р олигомера ФМО-12 (рис. 1а) содержит незначительные по интенсивности сигналы в области $\delta_p = 8.0$ м.д., которые предположительно соответствуют соединениям с одной или двумя неконвертированными эпоксидными группами. Это согласуется с отмеченными выше понижен-

1 1				
Мольное соотношение гексахлорциклотрифосфазен : дифенилолпропан при синтезе гидроксиарилоксифосфазенов	Олигомер	Содержание фосфора, %	Эпоксидное число*, %	Содержание фосфазеновой фракции в ФЭО, %**
1:12	ФЭО-12	2.40	18.6/20.0	59/47
1:16	ФЭО-16	1.79	20.1/21.3	46/35
1:24	ФЭО-24	1.17	21.6/22.7	32/23

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

** В числителе найдено по содержанию эпоксидных групп, в знаменателе вычислено по количеству исходных реагентов.



Рис. 1. ЯМР ³¹Р -спектры ФМО-12 (а) и ФМО-16 и ФМО-24 (б).

ными значениями бромного числа данного олигомера.

Строение образующих ФМО подтверждают их спектры ЯМР ¹Н (рис. 2), которые содержат сигналы протонов двух типов метильных групп, свя-

занных с углеродом метакрилового ($\delta_{\rm H}^{\rm CH_3-мет}$ = 2.0 м.д.) и изопропильного фрагментов ($\delta_{\rm H}^{\rm CH_3-ип}$ = 1.6 м.д.).

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов $\delta_{H}^{CH_{3}-и\pi}$: $\delta_{H}^{CH_{3}-мer}$ равно единице для *бис*-

2022

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2

		Отношение интенсивностей $\delta_{H}^{C=CH_2}/\delta_{H}^{CH_3-и\pi}$	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас. $\%$			
Олигомер	Бромное число*, г Br/100 г		вычислено**	найдено		
				по содержанию фосфора	по соотношению $\delta_{H}^{C=CH_2}/\delta_{H}^{CH_3\text{-ип}}$	
ФМО-12	56.1/58.1	0.54	43.4	32.4	38	
ФМО-16	53.5/55.7	0.57	31.5	26.3	29	
ФМО-24	51.0/53.1	0.59	20.3	19.7	23	

Таблица 2. Характеристики фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров

* В числителе — найдено, в знаменателе вычислено по массовому соотношению фосфазеновой фракции и *бис-*(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропана.

** По соотношению исходных веществ.

(4.4'-метакрилокси-2-гидроксипропоксифенил)-2.2-пропана и 0.5 для фосфазеновой фракции. Аналогичная ситуация наблюдается и для соотношения $\delta_{\rm H}^{\rm C=CH_2}$: $\delta_{\rm H}^{\rm CH_3-ип}$; именно по значению последнего соотношения в табл. 2 приведено рассчитанное содержание в ФМО фосфазенового компонента.

Состав фосфазеновой фракции ФМО подтверждают их лазерные масс-спектры (рис. 3): основной продукт — искомый $P_3N_3[OA$ $rOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6 с m/z =$ = 2372 (+Na). Вторым по интенсивности являетсяпик соответствующий соединению с <math>m/z = 2283(+Na), содержащему пять метакрилокси-групп.

Следует отметить плохую воспроизводимость MALDI-TOF-масс-спектров, обусловленную, по-видимому, нестабильностью ФМО в условиях эксперимента: под действием высокоэнергетического лазерного воздействия в процессе десорбции и ионизации фосфазеновых молекул возможны их побочные превращения и даже разрушение, о чем свидетельствуют малоинтенсивные пики с m/z = 2137, 2320 и 2394.

Тем не менее представленные на рис. 3 MALDI-TOF масс-спектры подтверждают факт образования метакрилатсодержащих фосфазеновых олигомеров, формула которых приведена на схеме (1).

Как известно, метакриловые мономеры и олигомеры, как и многие соединения с кратными связями, могут подвергаться самопроизвольной полимеризации, поэтому для оценки возможности практического применения ФМО была исследована их стабильность при хранении в обычных условиях. Как следует из рис. 4, нарастание динамической вязкости ФМО-24 при 25°С от 100 до 3000 Па с происходит в течение 8 недель.

Высокая функциональность ФМО, обусловленная наличием в этих олигомерах фосфазеновой фракции, позволяет использовать их для сополимеризации при синтезе трехмерных полимеров с регулируемыми параметрами сетки. На рис. 5 видно резкое возрастание выхода гель-фракции при увеличении содержания олигомера ФМО-24 в процессе его сополимеризации с метилметакрилатом даже при минимальном количестве фосфазеновой фракции в исходной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Гексахлорциклотрифосфазен — коммерческий продукт очищали перекристаллизацией из гексана с последующей возгонкой в вакууме, $T_{\pi\pi} = 113^{\circ}$ С.

Дифенилолпропан — промышленный продукт очищали перекристаллизацией из хлорбензола, $T_{\rm пл} = 155^{\circ}{\rm C}.$

Эпихлоргидрин ("Solvay", Tavaux, Франция) применяли без дополнительной очистки, $T_{\rm кип} = 117-118$ °C.

Гидроксид калия (Общество с ограниченной ответственностью "Химкомплект"), гидрохинон ($T_{пл} = 174^{\circ}$ С), триэтилбензиламонний хлористый ($T_{пл} = 185^{\circ}$ С), использовали без дополнительной очистки.

Толуол ($T_{\text{кип}} = 110^{\circ}$ С), метакриловую кислоту ($T_{\text{кип}} = 162^{\circ}$ С) применяли в свежеперегнанном виде.

Константы использованных растворителей соответствовали приведенным в литературе [26].

Синтез фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров

Стадия 1. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и насадкой Дина-Старка загружали 3.48 г гексахлорцикло-



Рис. 2. Спектры ЯМР ¹Н продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном соотношении эпоксидные группы : метакриловая кислота = 1.0 : 1.3. а – расчетные значения δ_H по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076; $\delta - \Phi$ MO-12; в – Φ MO-16; г – Φ MO -24. Пояснения в тексте.

трифосфазена (0.01 моля), 54.72 г дифенилолпропана (0.24 моля), 40 г свежевысушенного K_2CO_3 и 500 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 80°С в течение 5 ч и после охлаждения фильтрования и удаления растворителя на роторном испарителе получили 55.0 г смеси гексагидроксициклотрифосфазена, и избыточного дифенилолпропана. По данным спектроскопии ЯМР ³¹Р образовавшийся гексагидроксициклотрифосфазен содержит преимущественно гексагидроксиарилоксициклотрифосфазен $P_3N_3(OArOH)_6$.

Стадия 2. 15.3 г указанной смеси растворяли в 250 мл эпихлоргидрина и после образования гомогенного раствора постепенно при 60°С добавляли 8.1 г твердых пластинок КОН, содержащего 12% воды. Скорость введения КОН определяли по температуре реакционной смеси, которая не должна превышать 70°С. После перемешивания в течение 6 ч при указанной температуре охлажденную смесь отфильтровывали от солей и удаляли эпихлоргидрин отгонкой под вакуумом. Остаток растворяли в ацетоне, повторно отфильтровывали, отгоняли ацетон и высушивали продукт в вакууме.

Получили 16.7 г вязкой смолы с эпоксидным числом 21.6%, содержащей 28% эпоксифосфазена, который по данным ЯМР ³¹Р и MALDI-TOF содержал преимущественно гексаарилоксицик-

Nº 2

2022





лотрифосфазен с небольшой примесью соответствующего пентаэпоксида.

Стадия 3. Синтезированный фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер растворяли в 250 мл толуола, вводили 3 мл метакриловой кислоты, 0.1 мас. % триметилбензиламмоний хлорида (катализатор) и 0.5% гидрохинона (стабилизатор). Процесс осуществляли при 100°С, контролируя его по содержанию в реакционной смеси метакриловой кислоты. По достижении ее постоянного содержания охлажденный раствор промывали 3%-ным водным раствором карбоната калия



Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектры: ФМО-12 (а) и ФМО-16 (б).

затем несколько раз водой. Раствор олигомера в толуоле сушили прокаленным сульфатом магния и после добавления 0.3% гидрохинона отгоняли толуол в вакууме. Получили 17 г ФМО-24 с содержанием фосфазеновой фракции около 20%.

Аналогично синтезировали ФМО-16 и ФМО-12.

Методы анализа

Спектры ЯМР ³¹Р и ЯМР ¹Н снимали на приборе "Bruker CXP-200" при рабочей частоте 145 и

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

200 МГц соответственно, растворитель — дейтерохлороформ, $T = 25^{\circ}$ С.

Macc-спектрометрический анализ MALDI-TOF выполняли на приборе "Brukers AutoFlex II".

Содержание гель-фракции полимеризуемых образцов определяли методом равновесного набухания в ацетоне с помощью аппарата Сокслета.

Вязкость измеряли на реометре "Netzsch" с использованием плоского шпинделя при зазоре 0.1 мм и скорости сдвига 1 с⁻¹.

НЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2 2022



Рис. 4. Изменение динамической вязкости ФМО-24 в процессе выдержки при 25°С в присутствии 0.5 мас. % гидрохинона.



Рис. 5. Влияние продолжительности блочной сополимеризации ММА с ФМО-24 на выход гель-фракции при содержании фосфазенового олигомера 25 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 мас. % (4).

Эпоксидное число определяли методом обратного кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497-78).

Бромное число находили по методу [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Allen C.W., Hernandez-Rubio D. Applicative Aspects of Poly(organophosphazenes). New York: Nova Sci. Publ., 2004. P. 119.
- 2. Allcock H.R. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements. 2004. V. 179. № 4–5. P. 661.

- Liu H., Wang X., Wu D. // Polym. Degrad. Stab. 2014.
 V. 103. № 1. P. 96.
- 4. *Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C. //* Chem. Eng. J. 2020. V. 390. P. 124620.
- You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements. 2014. V. 189. N 4. P. 541.
- Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova Z.I. // Polymer Science B, 2012. V. 54. № 7–8. P. 407.
- 7. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Лысенко К.А., Бузин М.И., Чуев В.П. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 906.

- Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Suraeva O.V., Borisov R.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 12. P. 1903.
- 9. *Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M.* // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7– 8. P. 412.
- 10. *Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. //* Russ. J. General Chem. 2017. V. 87. № 5. P. 997.
- 11. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. // J. Molec. Struct. 2017. V. 1148. P. 1.
- 12. Филатов С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.
- Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. // Phosphorus, Sulfur Silicon Related Elements. 2017. V. 192. № 5. P. 544.
- 14. Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V. // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
- 15. Brigadnov K.A., Bilichenko Yu.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N.,

Kireev V.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 549.

- Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 471.
- Kireev V.V., Bredov N.S., Bilichenko Yu.V., Lysenko K.A., Borisov R.S., Chuev V.P. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 6. P. 609.
- Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Киреев В.В., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С. // I Коршаковская всерос. конф. "Поликонденсационные процессы и полимеры". М., 2019. С. 44.
- 19. Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V. // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1225.
- Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. New York: Interscience, 1955.
- Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.

_____ СИНТЕЗ _____

УДК 541.64:547.1'128:546.273=325

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2022 г. В. В. Либанов^{а,*}, А. А. Капустина^а, Н. П. Шапкин^а

^а Дальневосточный федеральный университет 690950 Владивосток, о-в Русский, пос. Аякс, 10, камп. ДВФУ, корп. L, Россия *e-mail: libanov.vv@dvfu.ru Поступила в редакцию 23.09.2021 г. После доработки 24.11.2021 г. Принята к публикации 08.12.2021 г.

В условиях механохимической активации полифенилсилсесквиоксана и борной кислоты синтезированы растворимые полиборфенилсилоксаны с различным мольным соотношением Si : В. Показано, что в условиях механохимической активации растворимый в органических растворителях полиборфенилсилоксан с заданным соотношением Si : В образуется при исходном соотношении полифенилсилоссквиоксана и борной кислоты 2 : 1. Установлено, что для выбранных соединений нецелесообразно увеличение времени активации свыше трех минут из-за деструкции формирующегося высокомолекулярного продукта. Плотность полиборфенилсилоксанов зависит от наличия в полимере кристаллической фазы, исходного соотношения реагирующих веществ и межплоскостного расстояния. Также высказано предположение о возможных механизмах протекающих твердофазных реакций.

DOI: 10.31857/S2308113922020036

введение

Молификация полимерных материалов соединениями бора позволяет улучшить термостойкость [1-5], давая возможность применять их в качестве покрытий. Введение в силоксаны наполнителя, содержащего изотопы ¹⁰В, содействует эффективному экранированию нейтронного излучения, а также увеличивает стойкость к радиационной нагрузке [6]. Кроме того, силоксаны являются эффективными компонентами, влияющими на термоокислительную стабильность и ударную вязкость полимеров [7–9]. Введение бора и кремния в органические полимеры повышает степень графитизации с одновременным уменьшением размера кристаллитов графита в продуктах карбонизации. Пиролизованные соединения кремния и бора способствуют созданию слоя упорядоченного графитового углерода без пустот [3], усовершенствуют механические и абляционные свойства композитов, армированных волокном [10], а также усиливают адгезионные свойства материалов [11].

Существует множество методов синтеза полиэлементоорганосилоксанов, объединенных одним общим признаком, — все осуществляют в среде органического растворителя. Твердофазный синтез же обеспечивает ряд преимуществ: сравнительная простота процесса, малое время активации, понижение энергетических затрат. На сегодняшний день в условиях механохимической активации синтезированы полиэлементоорганосилоксаны, содержащие в полимерной цепи атомы магния, бора, алюминия, галлия, германия, олова, ванадия и некоторых других [12–19].

На состав и выход конечных продуктов при механохимической активации сильное влияние оказывают природа и соотношение реагирующих веществ [13, 15], наличие в системе воды [14, 20] либо других специально введенных или поступающих извне реагентов (кислород, углекислый газ и другие). Кроме того, необходимо учитывать параметры активатора и условия синтеза — время, число оборотов водила мельницы, соотношение "реагенты : мелющие тела", температура и т.д. (см., например, работы [21–25]).

В настоящей работе изучено взаимодействие полифенилсилсесквиоксан и борной кислоты в условиях механохимической активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилтрихлорсилан перегоняли при температуре 201–202°С. Коммерческие растворители (диэтиловый эфир и толуол) очищали по стан-
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Опыт, №	Время активации,	$w_{\mathrm{dpp}},\%$	Найде	Атомное		
	МИН		В	Si	соотношение Si : В	
Исходное мольное соотношение $Si: B = 1: 1$						
1	1	67.9	3.6	19.5	2.1	
2	3	70.4	3.8	20.8	2.1	
3	5	71.2	4.1	21.6	2.0	
Исходное мольное соотношение Si : $B = 2 : 1$						
4	1	87.1	3.3	20.1	2.3	
5	3	91.5	3.4	19.7	2.2	
6	5	90.3	3.6	20.6	2.2	
Исходное мольное соотношение $Si: B = 3: 1$						
7	1	92.0	2.3	21.3	3.6	
8	3	93.8	2.6	21.9	3.2	
9	5	92.5	2.4	21.4	3.4	

Таблица 1. Доля (w) и элементный состав растворимых фракций

дартной методике, физические константы совпадали с литературными данными [26]. Борную кислоту очищали перекристаллизацией из воды $(T_{пл} = 171 - 172^{\circ}C)$.

Синтез полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) проводили следующим образом. К интенсивно перемешиваемой смеси 150 мл диэтилового эфира и 250 мл дистиллированной воды добавляли по каплям раствор 100.75 г фенилтрихлорсилана в 150 мл эфира. Синтез осуществляли при температуре -20° С и интенсивном перемешивании. Через 1 ч органический слой отделяли на делительной водонке, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили безводным сульфатом натрия сутки. Эфир отгоняли, остаток сушили в вакууме при 80°С. С выходом 93.7% получен полифенилсилсесквиоксан состава [C₆H₅SiO_{1.5} · 0.17H₂O]_n с содержанием 21.2% Si (вычислено 21.2%).

Взаимодействие ПФССО с борной кислотой в условиях механохимической активации показано в табл. 1. Синтез проводили в планетарной шаровой мономельнице "Pulverisette 6" ("Fritsch"). В качестве активирующей насадки использовали шары из нержавеющей стали диаметром 0.8 см и массой 4.05 г каждый. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки 1.8. Механохимическую активацию осуществляли при скорости 600 оборотов в минуту (10 Гц) в течение 1 мин (опыты 1, 4, 7), 3 мин (опыты 2, 5, 8) и 5 мин (опыты 3, 6, 9).

Реакционную смесь делили на растворимую и нерастворимую фракции экстракцией толуолом в аппарате Сокслета. Фракции сушили в вакууме при температуре 70–75°С до постоянной массы. Содержание кремния и бора в растворимых фракциях представлено в табл. 1. Кремний определяли весовым методом [27], а бор — титриметрически в фильтрате, оставшемся после анализа на кремний [28]. Плотность полимеров оценивали объемным пикнометрическим методом.

ИК-спектры записывали на спектрометре "Hewlett Packard Series 1110 MSD" в бромиде калия. Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе "Bruker – AXS D8 Advanced".

Гель-проникающую хроматографию осуществляли на колонке длиной 980 мм и диаметром 12 мм, заполненной сополимером полистирола с 4% дивинилбензола. Диаметр зерен 0.08– 1.0 мм, элюент – толуол, скорость потока 1 мл/мин, величина навески ~0.2 г. Детектирование выполняли весовым методом по содержанию сухого остатка во фракциях. Навеску вещества растворяли в 2 мл толуола и пропускали через колонку. Фракции раствора собирали по 3 мл, растворитель удаляли в сушильном шкафу. Колонку предварительно откалибровывали образцами ПС с различной молекулярной массой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ПФССО с борной кислотой в условиях механохимической активации было проведено при атомном соотношении Si : B = 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1, продолжительность активации варьировалась:

$$x(C_6H_5SiO_{1.5})_n + H_3BO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [(C_6H_5SiO_{1.5})_x(BO_{1.5})] + 1.5H_2O_3$$

где x = 1 (опыты 1-3), 2 (опыты 4-6), 3 (опыты 7-9).

Растворимые фракции опытов 1–9 представляли собой стеклообразные продукты от белого

том 64 № 2 2022



Рис. 1. ИК-спектр нерастворимой фракции опыта 2. Здесь и на рис. 2–4 номера кривых соответствуют номерам опытов в таблицах.

до бледно-желтого цвета; нерастворимые — порошкообразные вещества серо-белого цвета. По данным ИК-спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа нерастворимыми фракциями всех опытов является борная кислота с незначительным содержанием исходного ПФССО и продуктов его превращений. На рис. 1 в качестве примера приведен ИК-спектр нерастворимой фракции опыта 2. Наблюдаемые на ИКспектре полосы поглощения отвечают колебаниям связей в борной кислоте [29–31].

Рефлексы на дифрактограммах нерастворимых фракций соответствуют рефлексам борной кислоты со следующими параметрами кристаллической решетки (в скобках приведены литературные данные [32]): a = 7.02501 (7.039) Å, b == 7.03976 (7.053) Å, c = 6.57216 (6.578) Å; $\alpha = 92.5830^{\circ}$ (92.58°), $\beta = 101.1329^{\circ}$ (101.17°), $\gamma = 119.8058^{\circ}$ (119.83°); V = 272.896 (274.07) Å³.

Согласно показаниям ГПХ в составе всех растворимых фракций отсутствуют низкомолекулярные соединения (рис. 2). По сравнению с исходным ПФССО (коэффициент полидисперсности 1.8) для продуктов опытов 1—9 наблюдается уменьшение разброса по молекулярной массе среди макромолекул. Наименее полидисперсными являются фракции 1, 4 и 7, полученные в течение одной минуты механохимической активации. Увеличение времени активации, а также исходного соотношения Si : B, приводило к увеличению полидисперсности.

Данные элементного анализа (см. табл. 1) показывают, что относительные массовые доли растворимых фракций при одинаковом исходном соотношении Si : В с изменением времени обработки менялись незначительно. Одновременно происходило и незначительное увеличение содержания бора в полимерной цепи.

Наиболее близкое к исходному соотношение Si : В было получено в опытах 4–6. Его повышение до 3 : 1 (опыты 7–9) привело к образованию бо́льшей доли растворимой фракции, что может быть связано с увеличением длины силоксанового фрагмента в полимерной цепи. Наиболее близкое к заданному соотношение Si : В наблюдалось при трех минутах активации.

ИК-спектры растворимых фракций синтеза опытов 1–6, приведенные на рис. 3 на примере полиборфенилсилоксанов опытов 2 и 5, содержат полосы поглощения в области 1430 и 1130 см⁻¹, соответствующие колебанию связи Si–C₆H₅ в силсесквиоксанах, а также широкую полосу в области 1000–1100 см⁻¹ валентных колебаний связи Si–O–Si.



Рис. 2. Гель-хроматограммы ПФССО (а) и растворимых продуктов опытов 1–9 (б-г).

Связь >В–О во фрагменте В–О–Si проявляется в области 1360 см⁻¹, при этом характеристическая полоса становится более интенсивной с увеличением содержания бора в полимере. В области 3400–3200 см⁻¹ прослеживаются колебания связей гидроксильных групп (>В–OH), а также ассоциированной воды (3620 см⁻¹). Наиболее интенсивны эти полосы при исходном соотношении Si : B = 2 : 1. Обращает на себя внимание появление в ИК-спектре полос поглощения в области 1380 см⁻¹, соответствующих колебаниям связи B–O–B.

Согласно данным элементного анализа, ГПХ и ИК-спектроскопии можно предположить, что растворимые фракции опытов 1–6 представляют собой разветвленные полиборфенилсилоксаны (ПБФС), состоящие из четырех звеньев:



Образование указанных структур в ПБФС не противоречит уже имеющимся данным по рас-

том 64 № 2 2022



Рис. 3. ИК-спектры растворимых фракций продуктов 2, 5 и 7.

щеплению силоксановой связи в условиях механохимической активации [33].

В отличие от опытов 1-6 реакция силоксановой связи борной кислотой при исходном соотношении Si : B = 3 : 1 (опыты 7–9) происходила

без образования связи B-O-B, на что указывает отсутствие полос поглощения в области 1380 см⁻¹ (рис. 3).

Кроме того, уменьшается интенсивность полос поглощения в области 3624 и 3414 см⁻¹, свиде-



Рис. 4. Дифрактограммы ПФССО и растворимых фракций 2, 5 и 8.

тельствующая о более полном протекании реакций поликонденсации. Остальные характеристические полосы практически не отличаются от таковых для растворимых фракций опытов 1–6.

Для более детального изучения влияния атома бора на структуру полиборсилоксанов были сняты рентгенограммы растворимых полиборфенилсилоксанов и исходного ПФССО (рис. 4), а также определены их плотности.

Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что значения d_1 и d_2 с увеличением содержания бора в продуктах опытов 1–3 возрастают.

Увеличение значения d_1 свидетельствует об усложнении строения полимерной цепи и увеличении межцепного расстояния в аморфной фазе полимера с ростом содержания в нем бора, что может быть связано с образованием связи В–O–В. Величина d_2 соответствует как внутрицепным, так и межцепным межатомным состояниям [34], которые также растут с повышением содержания бора и появлением связи В–O–В.

Сопоставление зависимости плотности ПБФС от содержания в нем бора с величинами межплоскостного расстояния продемонстрировало, что плотность обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию. Таким образом, введение бора в силоксановую цепь в синтезе продуктов 1–3, 7–9 в условиях механохимической активации приводит к формированию более рыхлой структуры за счет менее плотной упаковки полимерных цепей.

Дифрактограммы растворимых фракций синтеза продуктов 4–6 заметно отличаются от дифрактограмм, описанных выше. Наряду с первым и вторым гало, соответствующим аморфному состоянию ПБФС, в них появляется третий узкий пик d_3 , соответствующий кристаллической фазе. Наибольшей интенсивности это отражение достигает в синтезе продукта 4. При переходе от этого образца к образцу 6 происходит уменьшение интенсивности пика, соответствующего кристаллической фазе, за счет повышения интенсивности гало, соответствующего аморфному состоянию.

Как видно из данных рентгенофазового анализа (табл. 2), межплоскостное расстояние d_1 тем больше, чем меньше содержание в продукте кристаллической фазы. В отличие от образцов 1–3 и 7–9 плотность соединений 4–6 с ростом межплоскостного расстояния увеличивается, что, повидимому, связано с наличием кристаллической фазы.

В условиях механохимической активации структура полимеров осложняется рядом других процессов, которые подлежат дальнейшему изучению.

2022

Опыт, №	р, г/см ³	20, град	Межплоскостное расстояние, Å			
			d_1	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	
ПФССО	1.26460	8.30	11.0100	_	_	
		19.40	_	4.5500	_	
1	1.23299	7.76	11.3946	_	_	
		19.40	—	4.5754	_	
2	1.20070	7.80	11.3375	-	-	
		19.12	—	4.6409	_	
3	1.18450	7.67	11.5208	-	-	
		18.78	—	4.7248	-	
4	1.2807	7.62	11.6019	-	-	
		19.29	—	4.6008	-	
		28.17	_	_	3.1682	
5	1.2563	7.82	11.3076	-	-	
		19.28	_	4.6049	-	
		28.03	_	_	3.1831	
6	1.2422	7.99	11.0674	-	-	
		19.60	—	4.5297	-	
		28.08	—	_	3.1775	
7	1.2557	7.55	11.7074	-	-	
		18.79	—	4.7238	-	
8	1.2327	7.58	11.6577	-	-	
		19.16	—	4.6334	-	
9	1.2630	7.53	11.7388	-	-	
		18.96	—	4.6801	-	

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа и значения плотности ПФССО и растворимых фракций опытов 1-9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Abdalla M.O., Ludwick A., Mitchell T.* // Polymer. 2003. V. 44. № 24. P. 7353.
- Lu Y., Gao J., Zhang R. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 77. № 3. P. 495.
- Chandran M.S., Sunitha K., Gayathri D.S., Soumyamol P.B., Mathew D. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 4. P. 2497.
- Khelevina O.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 277.
- Khelevina O.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 1142.
- Labouriau A., Robison T., Shonrock C., Simmonds S., Cox B., Pacheco A., Cady C. // Radiation Phys. Chem. 2018. V. 144. P. 288.
- Chiang C.-L., Ma C.-C.M. // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. № 2. P. 207.
- 8. *Zhang Y., Lee S., Yoonessi M., Liang K., Pittman Ch.U.* // Polymer. 2006. V. 47. № 9. P. 2984.
- Zhuo D., Gu A., Liang G., Hu J., Yuan L., Chen X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 18. P. 6584.
- 10. Yun J., Chen L., Zhao H., Zhang X., Ye W., Zhu D. // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. P. 1800702.

- Pan Zh., Huang B., Zhu L., Zeng K. // J. Adhes. Sci. Technol. 2021. V. 35. № 6. P. 626.
- Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 6. P. 1487.
- Kapustina A.A., Shapkin N.P., Libanov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 7. P. 1320.
- 14. Libanov V., Kapustina A., Shapkin N., Dmitrinok P., Puzyrkov Z. // Polymer. 2020. V. 194. 122367.
- 15. *Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P., Rumina A.A.* // Silicon. 2019. V. 11. № 3. P. 1489.
- Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П., Касприк А.Э. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 18.
- Kapustina A.A., Shapkin N.P., Ivanova E.B., Lyakhina A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 4. P. 571.
- Kapustina A.A., Shapkin N.P., Gavrilova N.I., Kalugina M.Yu., Bessonova V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. V. 70. № 2. P. 241.
- 19. Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G., Libanov V.V., Tokar E.A. // Silicon. 2019. V. 11. № 5. P. 2261.

- Tumanov I.A., Michalchuk A.A.L., Politov A.A., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Cryst. Eng. Comm. 2017. V. 19. P. 2830.
- 21. Michalchuk A.A.L., Tumanov I.A., Boldyreva E.V. // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21. P. 2174.
- 22. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V., Boldyrev va E.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 2542.
- 23. Fischer F., Fendel N., Greiser S., Rademann K., Emmerling F. // Org. Proc. Res. 2017. V. 21. № 4. P. 655.
- Uzarevic K., Strukil V., Mottillo C., Julien P.A., Puskaric A., Friscic T., Halasz I. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 2342.
- 25. Tumanov I.A., Achkasov A.F., Myz S.A., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Dokl. Chem. 2014. V. 457. P. 154.
- 26. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под общ. ред. Н.А. Скворцова. СПб.: Мир и семья, 2002.

- 27. Крешков А.П. Руководство по анализу кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962.
- Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора (Сер. "Аналитическая химия элементов"). М.: Наука, 1964.
- 29. *Khazikhanova B.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1361.
- 30. Jiang W., Jia H., Li H., Zhu L., Tao R., Zhu W., Li H., Dai Sheng // Green Chem. 2019. V. 21. № 11. P. 3074.
- Schott J., Kretzschmar J., Acker M., Eidner S., Kumke M.U., Drobot B., Barkleit A., Taut S., Brendler V., Stumpf Th. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 11516.
- 32. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 305.
- 33. *Dubinskaya A.M.* // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. № 8. P. 637.
- 34. Цванкин Д.Я., Левин В.Ю., Папков В.С., Жуков В.П., Жданов А.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. Р. 2126.

———— ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ———

УДК 541.64:547.538.141

ЗАТРАВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ДЛЯ СИНТЕЗА УСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСИЙ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2022 г. Н. С. Серхачева^{*a*,*}, К. А. Рыжиков^{*a*}, Н. И. Прокопов^{*a*}, А. В. Плуталова^{*b*}, А. В. Большакова^{*b*}, Е. В. Черникова^{*b*}

^а МИРЭА — Российский технологический университет Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия ^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия *e-mail:natalia-serkhacheva@yandex.ru Поступила в редакцию 23.12.2021 г. После доработки 14.01.2022 г. Принята к публикации 24.01.2022 г.

Впервые исследованы закономерности затравочной полимеризации стирола в водно-спиртовой среде, где в качестве затравочных частиц использованы частицы триблок-сополимера акриловой кислоты и бутилакрилата, содержащего тритиокарбонатную группу внутри цепи и выполняющего функцию агента обратимой передачи цепи. Изучено влияние состава дисперсионной среды и концентрации компонентов на кинетику полимеризации, молекулярно-массовые характеристики продуктов реакции и на распределение образующихся частиц по размерам. Была осуществлена иммобилизация наночастиц TiO₂ на полимерные частицы блок-сополимеров в ходе затравочной полимеризации стирола. Получены устойчивые суспензии гибридных частиц со средним диаметром от 60 до 130 нм, содержащих TiO₂ и блок-сополимер акриловой кислоты, бутилакрилата и стирола.

DOI: 10.31857/S2308113922020085

введение

В последние десятилетия развитие полимерной науки в области макромолекулярного дизайна и синтеза макромолекул сложной архитектуры послужило толчком к созданию совершенно новых гибридных полимерных материалов. Среди таких объектов особое распространение получили нанокомпозиционные частицы, роль полимерной матрицы в которых выполняют частицы амфифильных блок-сополимеров, а роль наполнителя - неорганические наночастицы различной природы и морфологии [1]. Дисперсии гибридных частиц амфифильных блок-сополимеров широко востребованы в различных областях и в зависимости от набора свойств полимерных блоков и неорганического наполнителя могут применяться, например, в катализе, для создания нанореакторов, наноконтейнеров доставки биологически активных и лекарственных веществ и т.д. [2—7].

В последние годы для получения дисперсий частиц амфифильных блок-сополимеров все чаще стали использовать полимеризацию с обратимой деактивацией цепи. Из всех известных способов ее реализации наибольшее распространение получила полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединенияфрагментации (ОПЦ), так как она применима к широкому кругу мономеров, не имеет ограничений по температурному режиму, не предполагает применения каталитических систем, загрязняющих конечный продукт, не требует сложного аппаратурного оформления, реализуется как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях [8–11]. В последнем случае ОПЦ-полимеризацию проводят в гетерофазных системах, что позволяет не только синтезировать дисперсии уже готовых структурированных частиц блок-сополимеров с относительно высокой концентрацией полимера (10-30 мас. %), но и регулировать в процессе полимеризации длину блоков, а, следовательно, и морфологию будущих амфифильных частиц. Полученные таким образом частицы блок-сополимеров, как правило, сохраняют не только свою устойчивость во времени, но и способность к ОПЦ-механизму в дальнейшей полимеризации [12].

Для иммобилизации неорганических наночастиц на полимерный носитель существует несколько подходов. Первый вариант основан на предварительной модификации поверхности неорганического наполнителя ОПЦ-агентом и проведении дальнейшей полимеризации, что позволяет осуществить прививку полимерных цепей на поверхности неорганической частицы за счет химической реакции между функциональными группами [13]. Закрепление ОПЦ-агента на поверхности может быть выполнено через Z-группу (стабилизирующую) или R-группу (ухолящую). однако в большинстве исследований был выбран вариант через R-группы, который приводит к сценарию, более похожему на "прививку от" [14]. Механизм прикрепления через Z-группы к поверхности наночастиц аналогичен подходу "прививка к". При использовании этого подхода количество полимерных цепей, которые можно привить к поверхности, обычно невелико, так как свободный объем, занимаемый каждой привитой полимерной цепью, действует как барьер для прикрепления последующих цепей. Следовательно, прививка становится все более трудной по мере добавления большего количества цепей на поверхность, ограничивая контроль молекулярной массы и дисперсности полимерных цепей [15]. Кроме того, использование подхода "прививка от" с инициаторами, изначально закрепленными на поверхности, позволяет повысить плотность прививки и лучше контролировать молекулярную массу и дисперсность полимеров, поскольку молекулы мономера могут легко диффундировать на поверхность частиц. Прививка полимерных цепей позволяет решить одну из самых больших проблем применения наноразмерных материалов. Из-за чрезвычайно большого соотношения площади поверхности/размера частиц наночастицы имеют тенденцию к сильной агрегации, что приводит к снижению их свойств в нанокомпозите [16]. Привитые полимерные цепи разделяют и соединяют наночастицы, переплетаются с полимерной матрицей, что позволяет свести к минимуму агломерацию наночастиц и усилить взаимодействие наполнителя с матрицей [15, 17]. Сложность получения индивидуальных частиц и обеспечения равномерной плотности привитых цепей на поверхности наполнителя являются основными недостатками такого способа.

Второй вариант предполагает проведение гетерофазной ОПЦ-полимеризации, где в качестве мономерной фазы будет использована устойчивая дисперсия неорганических наночастиц в мономере. В основе этого процесса лежит способность амфифильных блок-сополимеров к самосборке в процессе полимеризации, которая приводит к возникновению нового типа форми-

рования полимерных частиц путем самоорганизации, вызванной полимеризацией, в зарубежной литературе получившей название PISA – polymerization induced self-assembly [18-25]. В данном случае в качестве ОПЦ-агента используют полимерный прекурсор и проводят полимеризацию "чужого мономера". Причем дисперсионную среду выбирают таким образом, чтобы она являлась термодинамически хорошим растворителем для полимерного прекурсора и плохим для "растущего" блока [26-28]. При применении несимметричного ОПЦ-агента следует ожидать формирование диблок-сополимера АВ, что уже хорошо изучено и позволяет предположить морфологию будущих частиц [29-31]. Если в качестве прекурсора использовать симметричный ОПШ-агент. то, вероятнее всего, будут образовываться частицы триблок-сополимера типа АВА, которые являются более сложными и могут иметь дополнительные потенциальные преимущества, например более низкую критическую концентрацию мицеллобразования или более высокую стабильность по сравнению с аналогичными частицами диблок-сополимеров [32-34].

Наличие неорганических наночастиц на этой стадии может внести серьезные изменения в механизм формирования частиц. Во-первых, сложно создать условия, при которых в процессе самоорганизации будет обеспечено попадание наночастиц в полимерную частицу. Во-вторых, существует вероятность того, что полимеризация пройдет в микрокаплях, содержащих наполнитель, при этом полимерный ОПЦ-агент будет выполнять лишь роль стабилизатора полимерно-мономерных частиц. Кроме того, можно будет наблюдать еще один отрицательный эффект, который за счет возникновения диффузионных затруднений при попадании мономера или олигорадикалов со стороны наночастиц может привести не только к уменьшению скорости полимеризации и потере устойчивости частиц, но и к нарушению ОПЦмеханизма или даже к полному ингибированию реакции.

Альтернативой данному методу стал другой вариант гетерофазной полимеризации — затравочная ОПЦ-полимеризация. Такую реакцию осуществляют в две стадии, на первой стадии дисперсионной (или эмульсионной) ОПЦ-полимеризацией получают затравочные частицы, представляющие собой водные, водно-органические или органические дисперсии частиц амфифильных блок-сополимеров. На второй стадии проводят затравочную полимеризацию гидрофобного или гидрофильного мономера. Как правило, в случае полимеризации гидрофобного мономера он встраивается в ядро частицы, а при полимеризации гидрофильного мономера в зависимости от длины растущего блока могут происходить морфологические переходы с обращением фаз. Для осуществления реакции с целью иммобилизации неорганических наночастиц проводят затравочную полимеризацию мономерной фазы с равномерно диспергированными в объеме наночастицами. Такой подход обеспечит не только сохранение морфологии исходных затравочных частиц, но и локализацию наночастиц на их поверхности, что в свою очередь будет уменьшать вероятность агрегации наночастиц, способствовать сохранению их уникальных свойств и приведет к увеличению устойчивости конечной полимерной суспензии. Также это позволит с большей вероятностью провести полимеризацию согласно закономерностям ОПШ-механизма. т.е. с обеспечением контроля молекулярно-массовых характеристик.

126

Цель настоящей работы — изучение иммобилизации наночастиц диоксида титана затравочной полимеризацией стирола с обратимой передачей цепи в присутствии частиц триблок-сополимера акриловой кислоты (АК) и н-бутилакрилата (БА) с морфологией "ядро-оболочка". Наночастицы TiO₂, известные химической и термической стабильностью, фотокаталитическими, сорбционными, антимикробными свойствами, часто используют для создания гибридных полимерных материалов. Разнообразие свойств наноразмерного ТіО₂ дает возможность получать материалы, востребованные в самых разных областях техники и технологии, например фильтрующие материалы, материалы для электронной техники или для биомедицины.

Чтобы использовать частицы амфифильных блок-сополимеров в качестве затравочных, они должны отвечать определенным требованиям: быть унимодальными, иметь узкое распределение частиц по размерам, определенную морфологию. Надо отметить, что в большинстве литературных источников для этой цели служат частицы диблок-сополимера, что в свою очередь на стадии затравочной полимеризации приводит к формированию триблок-сополимера [35-38]. Публикаций с использованием частиц триблок-сополимеров для получения гибридных частиц крайне мало. В связи с этим, основываясь на наших ранее проведенных исследованиях [39], в настоящей работе в качестве затравочных частиц мы выбрали частицы триблок-сополимера АК и БА с морфологией ядро-оболочка, полученные гетерофазной полимеризацией БА под действием полиакриловой кислоты с тритиокарбонатной группой внутри цепи в смеси метанола и воды. При сохранении ОПЦ-механизма симметричное строение полимерного прекурсора позволит получить новые гибридные частицы, не описанные ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры – АК, БА, стирол (99%, фирмы "Aldrich") перед применением перегоняли под вакуумом. Инициатор ДАК перекристаллизовывали из метанола. Растворители очищали по стандартным методикам. ОПЦ-агент – дибензилтритиокарбонат (**БТК**) синтезировали как описано ранее и охарактеризовывали методом ЯМР [40]. Наночастицы диоксида титана модификации "анатаз" со средним диаметром менее 25 нм (99.7%, фирмы "Aldrich") и стабилизатор моноолеат сорбитана, Span-80 (фирмы "Aldrich") использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления суспензии TiO₂ в стироле к навеске TiO₂ (1–15 мас. %) добавляли раствор Span-80 (1 мас. %) в стироле и оставляли при постоянном перемешивании на 30–60 мин. Для повышения диспергирования стеклянный стакан с приготовленной суспензией помещали в емкость с холодной водой/льдом и обрабатывали ультразвуком в течение 2 мин на установке "Ultrasonic Processor" ("Cole-Parmer Instruments", США) с амплитудой УЗ-обработки 25% от максимально возможной (70 кГц), длительность импульса 10 с, время между импульсами 2 с.

Полиакриловую кислоту с тритиокарбонатной группой синтезировали следующим образом. БТК (5×10^{-2} моль/л) и ДАК (1×10^{-3} моль/л) растворяли в 1,4-диоксане, к раствору добавляли акриловую кислоту. Объемное отношение АК : 1,4-диоксан составляло 1 : 1. Полимеризацию проводили при 80° С до предельной конверсии. Полученный полимер лиофильно высушивали из 1,4-диоксана, растворяли в воде, диализовали против воды и лиофильно сушили. По данным ГПХ, $M_n = 9.6 \times 10^3$, D = 1.31.

Затравочные частицы получали дисперсионной полимеризацией БА в присутствии синтезированного полимерного ОПШ-агента полиакриловой кислоты (ПАК). В смеси метанола и воды (4:1 по объему) растворяли заданное количество ПАК (1.1×10^{-3} моль/л в расчете на количество цепей) и ДАК (5.5×10^{-4} моль/л). Раствор переносили в трехгорлую колбу объемом 100 мл, погруженную в масляную баню, снабженную якорной мешалкой с двигателем и стеклянным холодильником Либиха, продували азотом в течение 30 мин, добавляли БА (суммарное объемное отношение БА: водно-метанольная смесь равно 1.0:7.5). Полученную смесь продували азотом при постоянном перемешивании со скоростью 80 об/мин в течение 1 ч и полимеризовали при 65°С в течение 3 ч. В начале реакции добавляли 15% от общего объема мономера, через 5 мин остальные 85%. Предельная конверсия мономера составила 70%. Полученные частицы очищали диализом против

127

воды. Средний диаметр частиц после очистки составил 57 нм. По данным ГПХ, $M_n = 17.1 \times 10^3$, D = 1.51.

Затравочную полимеризацию стирола проводили в трехгорлой колбе объемом 100 мл. В колбу, пролутую азотом, помешали лисперсию затравочных частиц, добавляли стирол, перемешивали в течение 10-15 мин и помещали в масляную баню, разогретую до 65°С. Затем в колбу переносили заранее приготовленный раствор ДАК в метаноле. При полупериодическом введении мономера заданную часть мономерной фазы смешивали в колбе с затравочными частицами и оставляли для предварительного набухания при медленном перемешивании в течение 1 ч. Колбу помещали в баню, добавляли раствор ДАК в метаноле и через 5 мин оставшуюся часть мономерной фазы вносили по каплям в течение 6-7 мин. Полимеризацию проводили в течение 3 ч. При изучении кинетики набухания затравочных частиц реакционные смеси, содержащие дисперсию затравочных частиц и мономер, оставляли при постоянном перемешивании в течение заданного времени в атмосфере азота. Для изучения кинетики полимеризации через требуемые промежутки времени отбирали пробы объемом 2 мл, охлаждали на ледяной бане, добавляли гидрохинон для предотвращения дальнейшей полимеризации и высушивали пробу до постоянной массы при 45°С. Конверсию мономера определяли гравиметрически по сухому остатку с учетом массы исходных затравочных частиц.

Средний диаметр частиц полимерных дисперсий находили методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора частиц "Zetasizer Nano-ZS" фирмы "Malvern (Великобритания), снабженного гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц 0.6-6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173°. Полученные дисперсии предварительно разбавляли водно-метанольной смесью воды (метанол : вода = 4 : 1 по объему). Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем.

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ. Все полученные образцы содержали карбоксильные группы АК, поэтому были предварительно метилированы диазометаном [41]. Измерения выполняли на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs" при 50°С со скоростью потока 1 мл/мин. В качестве элюента использовали ДМФА с 0.1 мас. % LiBr. Хроматограф был снабжен двумя колонками PLgel 5 µm MIXED В. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Образцы дисперсий исследовали методом ПЭМ с использованием ПЭМ LEO 912AB с Омега фильтром ("Carl Zeiss", Germany), рабочее напряжение 80 кВ. Образцы наносили на медные сеточки с формваровым покрытием и высушивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Затравочная полимеризация стирола в присутствии триблок-сополимера ПАК-блок-ПБА-блок-ПАК

Ранее нами была продемонстрирована принципиальная возможность реализации затравочной полимеризации стирола в условиях ОПЦпроцесса под действием симметричных тритиокарбонатов [39]. В данной работе мы подробно изучили влияние условий проведения полимеризации на кинетику процесса и характеристики образующихся продуктов. Затравочные частицы синтезировали дисперсионной полимеризацией БА в водно-спиртовой среде в присутствии полимерного ОПЦ-агента – ПАК, содержащего тритиокарбонатную группу внутри цепи ПАК-SC(=S)-S-ПАК. В результате такой полимеризации формируются частицы триблок-сополимеров ПАК-блок-ПБА-SC(=S)-S-ПБА-блок-ПАК со структурой ядро-оболочка, в которых центральный блок ПБА с тритиокарбонатной группой образует ядро, а концевые блоки ПАК – оболочку, стабилизирующую частицы в дисперсионной среде [39]. В ходе затравочной полимеризации гидрофобного мономера - стирола возможны два пути реализации процесса – ОПЦ-полимеризация и радикальная полимеризация стирола (рис. 1). В первом случае следует ожидать, что блок ПС создаст внутреннее ядро в исходных затравочных частицах (рис. 1а), а во втором – гомополимер ПС случайным образом будет распределяться в ядре: в виде микродоменов (рис. 1б) или непрерывного слоя внутри (рис. 1в) или в приповерхностном слое ядра (рис. 1г). Такое микрофазовое разделение должно произойти вследствие низкой термодинамической совместимости ПС и ПБА [42].

Для осуществления затравочной полимеризации обычно проводят предварительное набухание мономера в затравочных частицах. Чтобы определить необходимое для набухания время и количество стирола, способного диффундировать внутрь частиц, была изучена зависимость среднечисленного диаметра D_n затравочных частиц от продолжительности набухания стирола в водно-метанольной среде (метанол : вода = 9 по объему). При массовом отношении стирола к затравочным частицам, равном 1 и 2, наблюдается унимодальное распределение частиц по размерам, при этом D_n частиц увеличивается в течение



Рис. 1. Схема образования возможных продуктов затравочной ОПЦ-полимеризации стирола. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.



Рис. 2. Зависимость D_n затравочных частиц от времени набухания стирола. Объемное отношение метанол :: вода = 9 и стирол : дисперсионная среда = 1 : 25. Массовое отношение стирол : затравочные частицы = = 1 (1), 2 (2) и 3 (3, 3).

1 ч с 57 до 90—120 нм и далее почти не изменяется (рис. 2, точки *1, 2*). Можно предположить, что в этих условиях весь мономер попадает внутрь затравочных частиц, что исключает гомополимеризацию стирола вне частиц. При трехкратном массовом избытке стирола распределение частиц по размерам становится бимодальным, и помимо набухания затравочных частиц (рис. 2, точки *3*),



Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам в водно-спиртовой смеси при объемном отношении метанол : вода, равном 1 : 0 (a), 9 : 1 (б), 4 : 1 (в) и 1 : 1 (г).

вероятно, формируются микрокапли мономера с $D_n = 150-300$ нм (рис. 2, точки 3').

На следующем этапе необходимо было подобрать оптимальный состав водно-метанольной смеси. Стирол имеет низкую растворимость в воде, но хорошую растворимость в метаноле. Это подтверждается изменением среднечисленного диаметра частиц и распределения частиц по размерам в зависимости от содержания воды в смеси (рис. 3). Ни в метаноле, ни при объемном отношении метанол : вода, равном 9, образование микрокапель стирола не регистрируется. Лишь при отношении метанол : вода = 4 наблюдается легкая опалесценция и формируются микрокапли с бимодальным распределением частиц по размерам с D_n основной фракции 145 нм и D_n второй фракции 693 нм. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит снова к унимодальному распределению частиц по размерам, и D_n микрокапель меняется от 300 до 400 нм, а при равном содержании метанола и воды $D_n = 400$ нм.

Используя полученные результаты, для осуществления затравочной ОПЦ-полимеризации стирола выбрали объемное отношение метанол : вода, равное единице, и массовое отношение стирола к затравочным частицам, равное двум, провели набухание затравочных частиц в течение разного времени и исследовали кинетику полимеризации (рис. 4). Видно, что увеличение продолжительности набухания затравочных частиц, т.е. повышение содержания в них стирола, приводит к замедлению полимеризации и появлению на кинетических кривых индукционного периода. Более того, уменьшается не только общая скорость полимеризации, но и предельно достижимые конверсии мономера. Возможные причины этого явления будут обсуждаться ниже. Полученные результаты позволяют предположить, что предварительное набухание частиц мономером нежелательно для реализации ОПЦ-процесса, поэтому в дальнейших экспериментах мы отказались от этого подхода.

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения мономера от времени в ходе затравочной полимеризации при изменении состава дисперсионной среды и концентрации инициатора (а), массового отношения стирола и затра-



Рис. 4. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при объемном отношении метанола к воде 1 : 1 и стирола к дисперсионной среде – 1 : 25. Массовое отношение стирола к затравочным частицам 2 : 1; [стирол] = 0.34 моль/л, [ДАК] = $5.5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$, $T = 65^{\circ}$ С, время набухания частиц 20 мин (1), 3 ч (2) и 12 ч (3).



Рис. 5. Зависимость конверсии мономера от времени затравочной полимеризации при 65°С в водно-метанольной смеси. а: [стирол] = 0.34, [ДАК] = 5.5×10^{-4} (*1*, *2*) и 3.5×10^{-4} моль/л (*3*); массовое отношение стирола к затравочным частицам 2 : 1, объемное отношение стирола к дисперсионной среде 1 : 25, метанол : вода = 1 : 1 (*1*), 1 : 3 (*2*, *3*); 6: [ДАК] = 5.5×10^{-4} моль/л; объемное отношение стирола к дисперсионной среде 1 : 25 и метанола к воде 1 : 3; массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 (*1*), 1.5 (*2*) и 2 (*3*); в: [ДАК] = 5.5×10^{-4} моль/л; объемное отношение стирола к затравочным частицам 2 : 1; содержание затравочных частиц в смеси 2.5 (*1*), 3.0 (*2*) и 3.5 мас. % (*3*).



Рис. 6. Зависимость среднечисленного диаметра D_n частиц от конверсии мономера в ходе затравочной полимеризации стирола при 65°С. [Стирол] = 0.34, [ДАК] = 5.5×10^{-4} (*1*, *2*) и 3.5×10^{-4} моль/л (*3*); массовое отношение стирола к затравочным частицам 2 : 1, объемное отношение стирола к дисперсионной среде 1 : 25, метанола к воде 1 : 1 (*1*), 1 : 3 (*2*, *3*).

вочных частиц (б) и содержания затравочных частип в лисперсионной среде при их постоянном массовом отношении к стиролу (в). Видно, что с ростом содержания воды достигается более высокая предельная конверсия мономера. Одновременно с этим на кинетической кривой появляется индукционный период, длительность которого не зависит от концентрации инициатора. Уменьшение концентрации инициатора в 1.6 раза практически не влияет на начальную кинетику полимеризации, но приводит к резкому понижению предельной конверсии мономера. Причина данного явления не ясна и требует дальнейших исследований. Увеличение массового отношения стирола к затравочным частицам способствует вначале резкому повышению общей конверсии мономера на участке, начиная с 20%, а затем к ее слабому росту. Напротив, даже при незначительном повышении содержания затравочных частиц в реакционной среде при их постоянном массовом отношении к мономеру скорость полимеризации резко понижается.

Стоит отметить, что практически для всех исследованных систем распределение частиц по размерам унимодальное. При этом значение D_n частиц уже на начальных конверсиях быстро возрастает в ~1.5 раза (на ~50 нм) и далее практически не изменяется до конверсии мономера ~60% (рис. 6). При более высоких конверсиях D_n частиц увеличивается еще в 1.5–2 раза, что, вероятно, связано с агрегацией частиц. Следовательно, можно предполагать, что стирол проникает в затравочные частицы в начале реакции, и основная часть полимеризации идет внутри этих частиц. В некоторых случаях наблюдали появление в ходе полимеризации второй фракции частиц, значение D_n которой в 1.5–3 раза выше, однако ее содержание в продукте реакции не превышало 3–5%.

Для доказательства механизма ОПЦ были изучены молекулярно-массовые характеристики полученных продуктов. По данным ГПХ, с ростом конверсии кривые ММР всех синтезированных полимеров сдвигаются в область более высоких ММ (рис. 7). Видно, что исходный блок-сополимер медленно расходуется в ходе процесса. Мода, отвечающая растущему полимеру, трансформируется и на ней наблюдаются плечи в высокомолекулярной области. Наблюдаемые закономерности не зависят от содержания воды в системе, концентрации инициатора и массового соотношения стирола и затравочных частиц. Следовательно, можно предположить, что при накоплении полимера в затравочных частицах контроль ММР ухудшается. Вместе с тем M_n образующихся полимеров линейно увеличивается с ростом конверсии мономера (рис. 8а), однако дисперсность полимера *D* повышается, что обусловлено, вероятно, высокой концентрацией ДАК и его вкладом в образование "мертвых" цепей (рис. 8б).

Таким образом, мы установили, что затравочная полимеризация стирола протекает по ОПЦмеханизму. При этом исследование кинетики полимеризации показывает замедление полимеризации, усиливающееся с ростом содержания затравочных частиц, а анализ конверсионного изменения ММР свидетельствует о нарушении ОПЦ-механизма. Объяснить полученные результаты можно, предположив, что при полимеризации стирола внутри затравочных частиц происхо-



Рис. 7. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ продуктов затравочной полимеризации стирола при 65°С. [ДАК] = 5.5×10^{-4} (a, б, г) и 3.5×10^{-4} моль/л (в). Объемное отношение мономера к дисперсионной среде 1 : 25, метанола к воде 1 : 3 (а, в, г) и 1 : 1 (б); массовое отношение стирола к затравочным частицам 2 (а–в) и 1.5 (г).



Рис. 8. Зависимости M_n (а) и D(6) полимеров от конверсии при затравочной полимеризации стирола при 65°С и [ДАК] = 5.5×10^{-4} моль/л. Массовое отношение стирола к затравочным частицам 2 (1, 2) и 1.5 (3); объемное отношение метанола к воде 1 : 3 (1, 3) и 1 : 1 (2), стирола к дисперсионной среде 1 : 25.



Рис. 9. Зависимость конверсии мономера от времени затравочной полимеризации в присутствии наночастиц TiO₂ при 65°C в водно-метанольной смеси. a: [ДАК] = 1.6×10^{-3} моль/л (*3*); 1 мас. % TiO₂; массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 : 1, объемное отношение метанол : вода = 1 : 0 (*I*), 1 : 1 (*2*), 1 : 3 (*3*) и 0 : 1 (*4*); 6: [ДАК] = 1.6×10^{-3} моль/л; массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 : 1 содержание TiO₂ равно 1 (*I*), 5 : (2, 4), 2 : (3) и 10 мас. % (*5*); введение мономерной фазы в воду периодическим (*I*, *2*) и полупериодическим способом (*3*–*5*); в: массовое отношение фазы в воду периодическим (*I*, *2*) и 10 мас. % (*3*, *4*); введение мономерной фазы в воду полупериодическим способом; (*A*); *i* = 1.6×10^{-3} моль/л, 5 мас. % TiO₂; введение мономерной фазы в воду полупериодическим способом; массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 : 3, содержание TiO₂ равно 5 (1, 2) и 10 мас. % (*3*, *4*); введение мономерной фазы в воду полупериодическим способом; *A* = 3×10^{-3} моль/л, 5 мас. % TiO₂; введение мономерной фазы в воду полупериодическим способом; массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 : 3, содержание TiO₂ равно 5 (1, 2) и 10 мас. % (*3*, *4*); введение мономерной фазы в воду полупериодическим способом; массовое отношение стирола к затравочным частицам 5 (1), 4 (2), 3 (3) и 2 (4); д: [ДАК] = 1.6×10^{-3} моль/л, 2 мас. % TiO₂, массовое отношение стирола к затравочным частицам 1 : 3; введение мономерной фазы в воду периодическим (*I*) и полупериодическим способом, по каплям (*2*, *3*); объем стирола 50 (*2*) и 25% (*3*).



Рис. 10. Гистограммы распределения по размерам затравочных частиц (а) и частиц при затравочной ОПЦ-полимеризации при 65°С в водной среде при полупериодическом введении мономера в присутствии 2 (б), 5 (в) и 10 мас. % TiO₂ (г). Массовое отношение стирол : затравочные частицы = 1 : 3, [ДАК] = 1.6×10^{-3} моль/л.

дит обрыв на радикальных интермедиатах, характерный для ОПЦ-полимеризации стирола [43]:



В результате уменьшается число активных центров, и как следствие, скорость процесса, и образуются звездообразные продукты, ММ которых выше, чем у линейного полимера. Тем не менее, можно утверждать, что основным продуктом затравочной полимеризации является блок-сополимер ПАК-блок-ПБА-блок-ПС-SC(=S)-S-ПС-блок-ПБА-блок-ПАК.

Иммобилизация наночастиц TiO₂ в процессе затравочной ОПЦ-полимеризации стирола

На следующем этапе мы применили затравочную ОПЦ-полимеризацию для иммобилизации неорганических наночастиц TiO₂ с $D_n \sim 25$ нм. Предварительно наночастицы гидрофобизировали стерическим стабилизатором Span 80 и затем готовили их суспензию в мономере. Наибольшей устойчивостью при хранении в течение 3 ч характеризовались суспензии наночастиц (1–15 мас. %) в мономере, полученные в присутствии 1 мас. % Span 80, обработанные ультразвуком в течение 1 мин.

Кинетические закономерности затравочной ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии наночастиц TiO_2 оказались близкими к рассмотренным выше. Скорость полимеризации увеличивается по мере повышения содержания воды в дисперсионной среде и максимальна в чистой воде (рис. 9а). Рост содержания TiO_2 в мономерной фазе сопровождается появлением индукционного периода и увеличением его длительности, а также уменьшением скорости полимеризации в целом (рис. 9б). При этом данный результат не зависит от способа введения мономера в синтез. Можно предположить, что наночастицы TiO_2 ад-





Рис. 11. Схема формирования композиционных наночастиц в затравочной ОПЦ-полимеризации.

сорбируются на поверхности затравочных частиц, оболочку которых составляют блоки ПАК. В итоге создается стерическое препятствие для проникновения стирола или его олигорадикалов внутрь частиц. Увеличение концентрации инициатора и мономера позволяет повысить скорость полимеризации и сократить индукционный период (рис. 9в, 9г). Существенного роста скорости полимеризации удалось достичь в случае, когда затравочные частицы вначале подвергли набуханию в присутствии части мономерной фазы, содержащей наночастицы TiO_2 , а оставшийся мономер вносили спустя некоторое время после начала полимеризации (полупериодический способ) (рис. 9д).

Анализ распределения частиц по размерам всех суспензий композиционных частиц показал, что их средний диаметр D_n увеличивается на 30—

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2

40 нм по сравнению с исходными затравочными частицами (рис. 10а). При этом независимо от способа введения мономера гистограммы распределения частиц по размерам сдвигаются в область более низких значений D_n с увеличением концентрации TiO₂ (рис. 10). Варьирование объема порций мономерной фазы, вводимых на стадии набухания и в ходе реакции, способствовало не только повышению скорости, но и формированию частиц с узким распределением частиц по размерам.

Полученные кинетические результаты и данные анализа размера частиц позволяют предполагать, что наночастицы TiO_2 создают на поверхности затравочных частиц стерические затруднения, которые препятствуют попаданию стирола в место реакции и отвечают за замедление полимеризации. Подтверждением этому служат эксперименты, выполненные при концентрации $TiO_2 5$

2022



Рис. 12. ПЭМ-микрофотографии частиц, полученных затравочной ОПЦ-полимеризацией в водной среде при полупериодическом введении мономера в отсутствие (а) и в присутствии TiO_2 (5 мас. %) при массовом соотношении стирол : затравочные частицы: 1 : 1 (б), 1 : 3 (в) и 1 : 5 (г). [ДАК] = 3×10^{-3} моль/л, $T = 65^{\circ}$ С.

и 10 мас. % при разной концентрации инициатора. D_n частиц, полученных при 5 мас. % TiO₂ и [ДАК] = 1.6×10^{-3} и 2.5×10^{-3} моль/л, имеют значения 103 и 99 нм соответственно. В то же время D_n частиц, полученных при 10 мас. % TiO₂ и [ДАК] = 3×10^{-3} и 5×10^{-3} моль/л, равны 85 и 87 нм.

Схематично процесс формирования композиционных частиц в ходе затравочной ОПЦ-полимеризации можно представить как показано на рис. 11.

О дисперсном составе полученных суспензий блок-сополимеров можно также судить по данным просвечивающей электронной микроскопии. Значения D_n коррелируют с данными динамического рассеяния света. В отсутствие TiO₂ суспензия представляет собой суспензию инди-

видуальных частиц блок-сополимера (рис. 12а). При проведении затравочной полимеризации в присутствии TiO_2 (5 мас. %) можно заметить, что частицы склонны к агломерации (рис. 12б), причем с уменьшением содержания стирола агломерация усиливается (рис. 12в и 12г). Также по микрофотографиям видно, что содержание наночастиц в полимерной матрице было не высоким (рис. 12г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были изучены закономерности затравочной ОПЦ-полимеризации стирола в отсутствие и в присутствии наночастиц диоксида титана. В качестве затравочных частиц использовали дисперсии амфифильных триблок-сополимеров ПАК-блокПБА-блок-ПАК, содержащих тритиокарбонатный фрагмент внутри цепи. Кинетика затравочной полимеризации регулируется содержанием воды, затравочных частиц, массовым отношением стирола и затравочных частиц и концентрацией инициатора. Полимеризация в выбранных условиях протекает по ОПЦ-механизму и характеризуется ростом молекулярной массы полимеров с увеличением конверсии мономера. Существенно, что полученные суспензии, даже в отсутствие традиционных поверхностно-активных веществ, характеризовались унимодальным распределением частиц по размерам и сохраняли устойчивость в течение длительного времени. Следовательно, структура ядро-оболочка (функцию оболочки выполняют концевые блоки ПАК) сохраняется в ходе затравочной полимеризации.

На примере наночастиц ТіО₂ была определена возможность использования иммобилизации наночастиц в процессе затравочной ОПЦ-полимеризации стирола. Полученные кинетические закономерности оказались близкими к закономерностям затравочной полимеризации в отсутствие наночастиц. Однако в первом случае наблюдается более отчетливое замедление полимеризации, которое может быть вызвано тем, что наночастицы ТіО₂ создают на поверхности затравочных частиц стерические затруднения и препятствуют попаданию стирола в место реакции. В результате были получены устойчивые суспензии композиционных частиц ТіО₂ и блок-сополимера акриловой кислоты, бутилакрилата и стирола со средним диаметром частиц от 60 до 130 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что повышение концентрации наночастиц приводит к увеличению склонности гибридных частиц к агломерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holder S.J., Sommerdijk N.A.J.M. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1018.
- Li N.K., Fuss W.H., Tang L., Gu R., Chilkoti A., Zauscher S., Yingling Y.G. // Soft. Matter. 2015. V. 11. P. 8236.
- Colombani O., Ruppel M., Burkhardt M., Drechsler M., Schumacher M., Gradzielski M., Schweins R., Muller A.H.E. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 4351.
- Blanazs A., Armes S.P., Ryan A.J. // Macromol. Rapid Commun. 2009. V. 30. P. 267.
- 5. *Ge Z., Xie D., Chen D., Jiang X., Zhang Y., Liu H., Liu S. //* Macromolecules. 2007. V. 40. P. 3538.
- 6. Biswas S., Kumari P., Lakhani P.M., Ghosh B. // Eur. J. Pharm. Sci. 2016. V. 83. P. 184.
- 7. Song S., Zhou H., Manners I., Winnik M.A. // Chem. 2021. V. 7. P. 1.

- 8. *Tan J., Sun H., Yu M., Sumerlin B.S., Zhang L.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P.1249.
- 9. *Tan J., Bai Y., Zhang X., Huang C., Liu D., Zhang L. //* Macromol. Rapid Commun. 2016. V. 37. P. 1434.
- 10. *Tan J., Zhang X., Liu D., Bai Y., Huang C., Li X., Zhang L. //* Macromol. Rapid Commun. 2017. V. 38. P. 1600508.
- 11. Xu S., Ng G., Xu J., Kuchel R.P., Yeow J., Boyer C. // ACS Macro Lett. 2017. V. 6. P. 1237.
- 12. *Huo F., Gao C., Dan M., Xiao X., Su Y., Zhang W. //* Polym. Chem. 2014. V. 5. 2736.
- 13. *Hojjati B., Charpentier P.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 3926.
- 14. Hernandez-Guerrero M., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Stenzel M.H. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 2264.
- Hojjati B., Sui R., Charpentier P.A. // Polymer. 2007. V. 48. P. 5850.
- Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Sharaf M.A., Jasiuk I. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 393. P. 1.
- Pyun J., Jia S., Kowalewski T., Patterson G.D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5094.
- 18. Znang W.J., Hong C.Y., Pan C.Y. // Macromol. Rapid Commun. 2018. V. 40. P. 1800279.
- Wang X., An Z.S. // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. P. 1800325.
- 20. Dai X.C., Yu L.L., Znang Y.X., Zhang L., Tan J.B. // Macromolecules. 2019. V. 52. № 19. P. 7468.
- Zhang W.J., Kadirkhanov J., Wang C.H., Ding S.G., Hong C.Y., Wang F., You Y.Z. // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 3654.
- 22. *Gurnani P., Perrier S.* // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 102. P. 101209.
- 23. *D'Agosto F., Rieger J., Lansalot M. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 8368.
- 24. Canning S.L., Smith G.N., Armes S.P. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 6. P. 1985.
- 25. *Pearce S., Perez-Mercader J.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 29.
- 26. Su Y., Xiao X., Li S., Dan M., Wang X., Zhang W. // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 2. P. 578.
- 27. Semsarilar M., Ladmiral V., Blanazs A., Armes S.P. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 7416.
- Xiao X., He S., Dan M., Su Y., Huo F., Zhang W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 3177.
- Can A., Hoeppener S., Guillet P., Gohy J.F., Hoogenboom R., Schubert U.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. № 17. P. 3681.
- Barthel M.J., Rudolph T., Crotty S., Schacher F.H., Schubert U.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 23. P. 4958.
- 31. Xiong D., He Z., An Y., Li Z., Wang H., Chen X., Shi L. // Polymer. 2008. V. 49. № 10. P. 2548.
- 32. *Hu Y., Darcos V., Monge S., Li S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 15. 3274.
- том 64 № 2 2022

- Charbonneau C., Lima M.D.S., Chassenieux C., Colombani O., Taco N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 3955.
- 34. *Ward M.A., Georgiou T.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 13. P. 2850.
- 35. *Li X., Tan J., Xu Q., He J., Zhang L. //* Macromol. Rapid Commun. 2018. V. 39. P. 1800473.
- Chen S., Shi P., Zhang W. // Chin. J. Polym. Sci. 2017. V. 35. № 4. P. 455.
- Zhou H., Liu C., Qu Y., Gao C., Shi K., Zhang W. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 8167.
- 38. *Xiao X., He S., Dan M., Huo F., Zhang W.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 30. P. 3969.

- Serkhacheva N.S., Chernikova E.V., Prokopov N.I., Ogai V.V., Mineeva K.O., Tselousov D.S., Plyusnina I.O. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 499.
- 40. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Bui C., Charleux B.* // Polymer. 2003. V. 44. № 5. P. 4101.
- 41. Giordanengo R., Viel S., Hidalgo M., Allard-Breton B., Thévand A., Charles L. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. V. 21. № 6. P. 1075.
- 42. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A., Chernikova E.V. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 175.
- 43. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.

——— МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ———

УДК 541.64:547.1'128

ГИДРОФИЛЬНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

© 2022 г. В. А. Васнев^{*a*}, Г. Д. Маркова^{*a*}, В. В. Истратов^{*a*}, О. В. Баранов^{*a*,*}

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

**e-mail:lab-hetcp@mail.ru* Поступила в редакцию 08.12.2021 г. После доработки 14.01.2022 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

На основе олигосилоксанов с хлорметильными и аминопропильными группами получены покрытия на стекле и полиэтилентерефталате. Обработка покрытий аминоспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот приводит к образованию образцов с гидрофильными свойствами. Использование аминоспиртов с тремя гидроксильными группами способствует появлению супергидрофильности.

DOI: 10.31857/S2308113922020097

введение

К гидрофильным материалам относятся материалы, которые характеризуются небольшим контактным углом смачивания водой (менее 20°). Гидрофильность при величине контактного угла, равной нулю, определяется как супергидрофильность. Вода при попадании на гидрофильные поверхности растекается в тонкую водную плёнку, не образуя капель, что используется для создания самоочищающихся материалов и не запотевающих стекол. Кроме того, гидрофильные покрытия снижают поверхностное трение и повышают смазывающую способность. Эти качества определяют использование гидрофильных покрытий в медицине, автомобилестроении, судостроении и в других областях. В последние годы теме гидрофильности и гидрофильным материалам посвящен ряд обзоров [1-5], в которых главным образом рассматриваются проблемы мелицины. Кремний-кислородные аморфные тонкопленочные сплавы изменяют свойства поверхности от сильно гидрофобной до супергидрофильной и тем самым уменьшают адгезию бактерий [4]. Модификация медицинских текстильных материалов высокомолекулярными гидрофильными структурами (гидрогелями) позволяет контролировать концентрацию и время доставки активного вещества [5]. В последние годы была показана важная прикладная роль гидрофильных полимеров. В частности, было найдено, что смеси гидрофильных полимеров (производные целлюлозы) с антибиотиком (цефдинир) повышают растворимость лекарственного препарата в воде, что может быть связано с его адсорбцией на гидрофильных слоях [6]. Гидрофильность полимеров играет важную роль для высвобождения лекарственных средств из таблеток [7]. Прикладное значение гидрофильных структур способствовало развитию новых направлений получения гидрофильных материалов. Так, гидрофильные функциональные покрытия получали на основе гидрофобного поливинилиденфторида методом импульсного испарения соответствующей матрицы. Это позволило сформировать тонкие пленки покрытия с индуцированной гидрофильностью, пригодные для биологического применения [8]. Иммобилизация на бензофенонсодержащих субстратах гребнеобразных сополимеров на основе оксанорборнена и ПЭГ приводит к антимикробной активности [9]. Показана интересная возможность получения гидрофильного покрытия, которая заключается в приложении электрического напряжения к проводящей тиофенсодержащей гидрофобной, пористой пленке. Под действием электричества контактный угол уменьшается со 145° (гидрофобность) до 20° (гидрофильность) [10]. Нанесение на наночастицы гидроксида кремния содержащего ПАВ гидрофильного покрытия повышает эффективность частиц при извлечении нефти из смоченных водой песчаников [11].

Использование гидрофильных покрытий на основе поликарбоната—ПЭГ—полиуретана является новым подходом к предотвращению адгезии (био)организмов на поверхностях материалов, погруженных в воду. Гидрофильный характер такого покрытия имеет решающее значение для уменьшения противообрастающих характеристик. Это направление открывает новые возможности для создания оборудования с увеличенным сроком службы, что может быть использовано в нескольких основных областях применения, таких как морские и биомедицинские покрытия [12].

В настоящей работе разработан новый тип силоксановых гидрофильных покрытий на силикатном стекле и ПЭТФ, получаемых методом молекулярной сборки в два этапа. На первом этапе формируется силоксановое покрытие, на втором проводится его модификация аминоспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методы исследования

Исходные соединения хлорметилтриэтоксисилан (97%, ABCR), 3-аминопропилтриэтоксисилан (98%, "Sigma-Aldrich"), *mpuc*-(гидроксиметил)-аминометан (99%, "Sigma-Aldrich"), диэтаноламин (99%, "Химмед"), триэтаноламин (97%, "Химмед"), янтарный ангидрид (98%, "Химмед"), малеиновый ангидрид (99%, "Химмед") использовали без дополнительной очистки.

Подложкой служили силикатное стекло и пленка ПЭТФ (1.5×5 см). Силикатное стекло активировали последовательной обработкой 10%-ным водным раствором NaOH и раствором K₂Cr₂O₇ в H₂SO₄, затем промывали дистиллированной водой и высушивали при 140°С. Пленку ПЭТФ (50 мкм) активировали последовательным набуханием в парах гексафторизопропанола (40 мин) и обработкой моноэтаноламином (3 ч), затем промывали этиловым эфиром и сушили в

вакууме (1 ч, 60°С). По данным ИК-спектроскопии после активации, за счет аминолиза сложноэфирных групп ПЭТФ, появляются амидные группы (1640 см⁻¹) и увеличивается количество групп ОН (3300–3200 см⁻¹).

Спектры ЯМР ¹Н (CDCl₃) для олигосилоксанов записывали на ЯМР-спектрометре АМХ-400 фирмы "Bruker" с рабочей частотой 400 МГц. ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре "VERTEX 70v" фирмы "Bruker" в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с приставкой "Glade ATR" фирмы "Pike" с алмазным рабочим элементом. Контактный угол определяли на тензиометре "Traker IT Concept" (France).

Эластичность покрытия на ПЭТФ при изгибе оценивали величиной минимального диаметра (в мм) металлического цилиндрического стержня, изгибание образца на котором не вызывает механического разрушения или отслаивания покрытия.

Адгезию покрытия на стекле определяли методом решетчатого надреза, при котором на покрытие наносятся решетчатые надрезы длиной и шириной по 10 мм (образуются квадраты 1 × 1 мм) и визуально оценивают состояние покрытия по четырехбалльной системе.

Синтез олигосилоксанов

Гидролитической поликонденсацией [13] синтезирован олиго-(хлорметилтриэтоксисилан)

27.4 г (0.129 моля) хлорметилтриэтоксисилана и 2.10 мл (0.116 моля) воды в растворе 88 мл сухого этанола кипятили 12 ч, затем этанол отогнали на роторном испарителе и получили 18.5 г (93.5%) соединения I. Спектр ЯМР ¹Н (м.д.): 1.27 м 36 H, 12 С H_3 ; 2.83 с 20H, 10 SiC H_2 Cl; 3.91 м 24H, 12 ОС<u>H₂</u>. Число звеньев соединения I ($n \sim 10$) определяли по отношению интегральных интенсивностей сигналов CH₃ и SiCH₂Cl.

Аналогичным методом был получен олиго-(3-аминопропилтриэтоксисилан):

$$10 \text{EtO} \xrightarrow{(CH_2)_3 - NH_2}_{\text{OEt}} \longrightarrow \text{EtO} \left[\begin{array}{c} (CH_2)_3 - NH_2 \\ Si - O \\ OEt \end{array} \right]_{10} \text{Et} + 18C_2H_5OH$$

$$II$$

$$II$$

$$(2)$$

28.3 г (0.129 моля) 3-аминопропилтриэтоксисилана и 2.10 мл (0.116 моля) воды в растворе 88 мл сухого этанола кипятили 12 ч, затем этанол отгоняли на роторном испарителе и получили 22.5 г (95.4%) соединения II. Спектр ЯМР ¹Н (м.д.): 0.59 м 20H, 10 SiCH₂; 1.23 м 36 H, 12 CH₃; 1.57 м 20H, 10 CH₂; 2.73 м 20 H, 10 NCH₂; 3.79 м 24H, 12 OCH₂. Число звеньев соединения II ($n \sim 10$) определяли по отношению интегральных интенсивностей сигналов CH₃ и SiCH₂.

Получение покрытий

Для получения покрытия на первом этапе на подложку наносили слоями (по ~1 мм) 1 мл спиртового раствора олигосилоксана, содержащего 0.01 г (6.84 × 10⁻⁶ моля) соединения I (схема (3)) или 0.01 г (6.55 × 10⁻⁶ моля) соединения II (схема (4)). Каждый следующий слой наносили после испарения растворителя. Затем образец прогревали в течение 20 мин при 140°С, промывали этанолом, высушивали 1 ч при 60°С.

По данным ИК-спектроскопии, в силоксановых покрытиях присутствуют полосы при 2926– 2856, 1100–1020 и 800–795 см⁻¹, характерные для алифатических групп, связей Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C соответственно. Контактные углы покрытий на основе соединений I и II равны 115° и 82°.

На втором этапе силоксановые покрытия обрабатывали растворами *трис*-(гидроксиметил)аминометана, диэтаноламина, триэтаноламина, янтарного и малеинового ангидридов, которые наносили на силоксановую поверхность и после испарения растворителя нагревали при 140°С в течение 20 мин, промывали этанолом и высушивали 1 ч при 60°С. Мольное содержание модификатора на порядок превышало количество хлорметильных или аминопропильных групп олигомеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения гидрофильных силоксановых покрытий на основе соединения I были использованы гидроксилсодержащие амины: *трис*-(аминопропил)-аминометан (**ТРИС**), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА). Так как ТРИС плохо растворим в органических растворителях, то использовали его 20%-ные водные растворы:



Избыточное количество ТРИС (x > 10) и образовавшуюся его хлористоводородную соль удаляли обработкой дистиллированной водой (контроль фильтрата — отрицательная проба Бельштейна).

К сожалению, как на стеклянной, так и на $\Pi \ni T\Phi$ -подложках, были получены непрозрачные, неровные покрытия с контактными углами, равными 43° и 35° соответственно, т.е. не являющиеся гидрофильными. Мы полагаем, что при-

чина этого может быть связана с гетерофазностью системы силоксан—водный раствор, которая затрудняет протекание реакции. Чтобы исключить данный фактор, образец на стеклянной подложке прогревали 30 мин при 180°С, при которой ТРИС ($T_{nn} = 172$ °С) образует расплав. Действительно, в результате было получено супергидрфильное покрытие со стабильным контактным углом, равным 0°. В ИК-спектре содержатся полосы при 3350–3290, 1180–1120 и 800 см⁻¹, характерные для

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том

	Моди- фикатор	Подложка						
Силоксановое покрытие		Силикатное стекло			ПЭТФ			
		Толщина покрытия, мкм	Контактный угол	Адгезия, баллы	Толщина покрытия, мкм	Контактный угол	Эластичность при изгибе, мм	
Ι	ТРИС	24	0	3	_	—	—	
	ДЭА	18	10	1	20	12	1	
	ТЭА	20	0	1	24	0	1	
	ЯR	26	10	1	—	—	—	
II	MA	28	13	2	—	—	—	

Таблица 1. Некоторые свойства силоксановых покрытий

групп OH, Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C соответственно. Некоторые характеристики этого и других гидрофильных покрытий приведены в табл. 1.

Так как покрытие на основе ТРИС было непрозрачным и неровным, для улучшения его качества были использованы жидкие ОН-содержащие модификаторы ДЭА и ТЭА, хорошо растворимые в органических растворителях, в том числе в этаноле. Ниже представлены уравнения реакций получения покрытий (x > 10).



 $(R=H, C_2H_4OH).$

В результате на стеклянной и ПЭТФ-подложках были получены гладкие, прозрачные и прочные супергидрофильные покрытия со стабильными контактными углами, равными 10° и 0° соответственно (табл. 1). В ИК-спектрах содержатся полосы при 3390–3260, 1190–1110 и 800–790 см⁻¹, характерные для групп OH, Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C.

Поскольку спирты не растворяют алканы, можно предположить, что покрытия со спиртовыми группами будут обладать олеофобностью. Действительно, оказалось, что по отношению к тетрадекану силоксановые покрытия из олигомера I и ТЭА на стеклянной и ПЭТФ-подложках имеют контактный угол 29°, т.е. характеризуются заметной олеофобностью.

Для получения гидрофильных покрытий наряду с ОН-содержащими модификаторами были использованы этилацетатные растворы янтарного (**ЯА**) и малеинового (**МА**) ангидридов, которые в результате реакции с группами NH₂ силоксана II приводят к образованию групп СООН:



 $(R' = -CH_2CH_2 - . -CH = CH_-).$

Так как ангидриды реагируют со спиртами, в качестве их растворителя использовали этилацетат. В результате модификации ЯА и МА силоксановой поверхности на стекле и ПЭТФ были получены гладкие, прозрачные покрытия с контактными углами 25° и 50°, которые не являются гидрофильными. По-видимому, в результате быстрого испарения этилацетата ($T_{\rm кип} = 77^{\circ}$ С) из раствора происходит осаждение ЯА и МА, которые не участвуют в реакции ацилирования групп NH₂. Чтобы избежать эффекта испарения раство-

рителя, стеклянную подложку с силоксановым покрытием обрабатывали растворами ангидридов в кипящем толуоле в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником. После охлаждения образцы промывали этилацетатом и прогревали 20 мин при 140°С. В результате были получены гладкие, прозрачные гидрофильные покрытия с контактными углами 10° и 13° (табл. 1) В ИКспектрах содержатся полосы при 3280–3190, 1720–1690, 1680–1640, 1190–1130 и 805–790 см⁻¹, характерные для групп ОН, СООН, СОNH, Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C соответственно.

Следует отметить, что полученные гладкие и прозрачные гидрофильные покрытия на основе этаноламинов и ангидридов дикарбоновых кислот обладают хорошей адгезией к силикатному стеклу, а покрытия на основе этаноламинов проявляют высокую эластичность при изгибе (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования найдено, что обработка силоксановых покрытий с хлорметильными и аминопропильными группами аминоспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот приводит к образованию гидрофильных образцов. Использование аминоспиртов с тремя спиртовыми группами способствует появлению супергидрофильности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Siedenbiedel F., Tiller J. // Polymers. 2012. V. 4. P. 46.
- Ghori M., Conway B. // Am. J. Pharmacol. Sci. 2015. V. 3. № 5. P. 103.
- 3. *Singh A., Tiwari A., Bajpai J., Bajpai A.* Handbook of Antimicrobial Coatings. Elsevier, 2018. P. 27.
- 4. *Mandracci P., Mussano F.* Promising Antimicrobial Properties of Silicon-Based Thin-Film Coatings. Handbook of Antimicrobial Coatings. Elsevier, 2018. P. 153.
- 5. Atanasova D., Staneva D., Grabchev I. // Materials. 2021. P. 14, 930.
- Cho H.-J., Jee J.-P., Kang Ji-Ye, Shin D.-Ye., Choi H.-G., Maeng H.-J., Cho K. // Molecules. 2017. V. 22. P. 280.
- Körner A., Piculell L., Iselau F., Wittgren B., Larsson A. // Molecules. 2009. V. 14. P. 2699.
- Dumitrescu L., Neacsu P., Necula M., Bonciu A., Marascu V., Cimpean A., Moldovan A., Rotaru A., Dinca V., Dinescu M. // Molecules. 2020. V. 25. P. 582.
- 9. Kurowska M., Widyaya V., Ahmad A., Lienkamp K. // Materials. 2018. V. 11. P. 1411.
- Teng Y., Zhang Y., Heng L., Meng X., Yang Q., Jiang L. // Materials. 2015. V. 8. P. 1817.
- 11. Bila A., Torsaeter O. // Energies. 2020. V. 13. P. 5720.
- 12. Jiménez-Pardo I., Van der Ven L., Van Benthem R., De With G., Esteves C. // Coatings. 2018. V. 8. P. 184.
- Markova G.D., Vasnev V.A., Izmaylov B.A., Gritskova I.A., Naymkin A.V., Dvoryak S.V., Ivanov A.S. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 248.

_____ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542.954

МИКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ДИ- И ТРИАЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. А. И. Ковалев^{а,*}, С. А. Бабич^а, М. А. Ковалева^а, Н. С. Кушакова^а, З. С. Клеменкова^a, З. К. Блинникова^a, А. Ю. Попов^a, И. А. Хотина^a

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

*e-mail: alivkov7@yandex.ru Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 10.08.2021 г. Принята к публикации 20.10.2021 г.

Поликонденсацией жесткоцепных ди- или триацетиларенов и их сополиконденсацией синтезированы трехмерные полимеры за счет образования 1,3,5-фентриильных и дипноновых фрагментов. Проведен анализ влияния строения мономеров на свойства полимеров. Дополнительной термообработкой при 450°C получены микропористые полифенилены с фентриильными фрагментами ветвления с удельной поверхностью 650–690 м²/г.

DOI: 10.31857/S2308113922010028

Изучение материалов, обладающих пустотами молекулярных размеров, является областью науки, хорошо зарекомендовавшей себя в таких технологических процессах как адсорбция, гетерогенный катализ, хранение газа, изготовление мембран различного назначения [1–4]. Микропористые материалы определяются как твердые вещества, которые содержат взаимосвязанные поры размером менее 2 нм и, следовательно, они обладают большой и доступной площадью поверхности – обычно 300–1300 м²/г [5], измеренной с помощью газовой адсорбции.

В последнее время наблюдается значительный прогресс в исследовании сетчатых материалов на основе полимеров [5], обладающих контролируемой микропористой структурой. Среди последних выделяются высокотермостойкие полифенилены, которые в отличие от большинства полигетероариленов имеют высокую хемостойкость полимерного скелета как в кислотной, так и в щелочной среде.

Опубликованы способы синтеза микропористых полифениленов в условиях металлокомплексного катализа по реакциям Ямамото [6, 7] и Сузуки [8], а также по реакции тримеризационной гомоконденсациии тетраэтинилароматических соединений [9].

Альтернативой указанным методам синтеза полифениленов является исключительно интересный и простой путь получения термостойких и хемостойких микропористых трехмерных полифениленов, основанный на гомоконденсации диацетилароматических соединений [10–12]. Данная полимеробразующая реакция не требует сверхчистых условий и использования дорогостоящих катализаторов. При этом необходимо отметить, что гомоконденсация ацетилароматических соединений в присутствии ортомуравьиного эфира и газообразного хлористого водорода в качестве катализатора реакции приводит к образованию 1,3,5-триарилбензола с выходом выше 70% [13]. Совместной конденсацией ди- и моноацетилароматических соединений в тех же условиях можно получить растворимые олигофенилены [14] за счет высокой подвижности монофункциональных мономеров даже при значительной молекулярной массе олигомерных молекул. В процессе синтеза в приведенных выше условиях полимерных гелей на основе диацетилароматических соединений, особенно имеющих жесткоцепное стержневидное строение, полимерные цепи из-за слабой их подвижности образуются в основном за счет реакции димеризационной конденсации ацетильных групп [12], т.е. образования так называемых дипноновых фрагментов и поэтому таким полимерам больше подходит название – полидипноны.

Для повышения доли фентриильных фрагментов в полимерных гелях в процессе синтеза предлагается использовать триацетилароматическое соединение, которое является продуктом первичной тримеризационной циклоконденсации диацетилароматического соединения. Для сравнения будет получен полимер на основе дифункционального мономера, а также полимерный гель, синтезированный совместной поликонденсацией ди- и триацетилароматических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали *n*-диацетилбензол фирмы "Aldrich" без дополнительной очистки. Ортомуравьиный эфир перегоняли в аргоне над поташом, отбирая фракцию, кипящую при 143–145°С. Толуол перегоняли в аргоне над натрием, отбирая фракцию, кипящую при 109–110°С.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурьеспектрометре "Tensor-37" фирмы "Bruker". Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на импульсном спектрометре "Bruker Avance-400" с рабочей частотой 400.13 МГц. Использовали растворы образцов в дейтерированном хлороформе. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.), калибровку проводили по остаточным протонам растворителя.

Величину внутренней удельной поверхности S_{yg} определяли методом тепловой десорбции аргона на приборе "Цвет-211" и рассчитывали по теории БЭТ с использованием формулы Темкина для емкости монослоя:

$$V_m = V (1 - p/p_s) [1 + (p_s/p - 1)/C]$$
(1)

Здесь V_m – емкость монослоя, см³/г; V – величина адсорбции, отвечающая данному относительному давлению p/p_s , см³/г; p – равновесное давление аргона, мм рт. ст.; p_s – упругость насыщенного пара аргона при T = -196°С и $p_s = 240$ мм рт. ст.; C – константа уравнения БЭТ, зависящая от энергии адсорбции и температуры (в расчетах Cпринимали равной 60) [15].

Внутреннюю удельную поверхность находили по формуле

$$S = 4.17V_m,\tag{2}$$

где значение 4.17 — площадь мономолекулярного слоя, занимаемого 1 мл аргона.

1,3,5-Трис-фенилбензол

Через раствор ацетофенона (48 мл, 0.4 М), ортомуравьиного эфира (80 мл, 0.48 М) и толуола (110 мл) при комнатной температуре и перемешивании барботировали хлористый водород в течение 6 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 500 мл этилового спирта. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили. Выход 28.2 г (69%). $T_{n\pi} = 172^{\circ}$ С (по лит. данным [16] $T_{n\pi} = 173 - 175^{\circ}$ С). ЯМР ¹Н 400 МГц (CDCl₃), δ , м. д.: 7.40 (т, 3H, Ph, J = 7.4 Гц); 7.49 (т, 6H, Ph, J = 7.4 Нz); 7.71 (д, 6H, Ph, J = 7.4 Гц); 7.79 (с, 3H, C₆H₃).

1,3,5-Трис-(4-ацетилфенил)бензол (мономер В)

К суспензии AlCl₃ (4.13 г, 31 ммоля) в дихлорэтане (5 мл) при перемешивании и ≈5°С прикапывали раствор AcCl (2.15 мл, 30 ммоля) в дихлорэтане (5 мл) в течение 0.25 ч. К полученному раствору в тех же условиях прикапывали раствор 1,3,5-*трис*-фенилбензола (3.06 г, 10 ммолей) в дихлорэтане (60 мл) в течение 0.5 ч. Охлаждающую баню нагревали до комнатной температуры, реакционную смесь перемешивали 6 ч, затем выливали ее при интенсивном перемешивании в воду со льдом подкисленную соляной кислотой. Образовавшуюся смесь экстрагировали хлороформом. Органический слой промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили над CaCl₂. Летучие компоненты упаривали. Продукт выделяли колоночной хроматографией (хлороформ : ацетон 25:1). $R_f = 0.4$. Выход 2.9 г (67%). $T_{пл} = 245^{\circ}$ С. ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 2.70 (с, 9H, CH₃); 7.90 (с, 3H, C₆H₃); 7.97 (дд, 12H, C₆H₄, $J_1 =$ = 8.3 Гц, $J_2 = 118.6$ Hz).

Полимер на основе п-диацетилбензола (Р-ІА)

Через смесь *n*-диацетилбензола (0.648 г, 4 ммоля), ортомуравьиного эфира (2.4 мл, 14.4 ммоля) и толуола (44 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 2 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

Полимер на основе 1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (P-IB)

Через смесь 1,3,5-*трис*-(4-ацетилфенил)бензола (0.433 г, 1 ммоля), ортомуравьиного эфира (0.75 мл, 4.5 ммоля) и толуола (33 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 3 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

Полимер на основе n-диацетилбензола и 1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (P-IAB)

Через смесь 1,3,5-*трис*-(4-ацетилфенил)бензола (0.2163 г, 0.5 ммоля), *n*-диацетилбензола (0.081 г, 0.5 ммоля), ортомуравьиного эфира (0.6 мл, 3.5 ммоля) и толуола (22 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 3 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

Полимеры P-II получали термообработкой P-I при 450°C в атмосфере аргона в течение 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве дифункционального мономера использовали *n*-диацетилбензол (мономер **A**). Трехфункциональный мономер – 1,3,5-*mpuc*(4-ацетилфенил)бензол (мономер **B**) был получен по схеме

№ 2

2022



Полимеробразующую реакцию осуществляли в присутствии кетализирующего агента триэтилортоформиата и хлористого водорода по схеме





Рис. 1. ИК-спектры P-IA (1), P-IB (2), P-IAB (3), P-IIA (4), P-IIB (5) и P-IIAB (6). Цветной рисунок можно посмотреть в электронной версии.

Полимеры типа P-1 представляли собой не растворимые в органических растворителях продукты, в ИК-спектрах которых (рис. 1, спектры 1-3) присутствуют полосы поглощения при 1680 и 1270 см⁻¹, характерные для ацетильных групп, а также полосы поглощения слабой интенсивности при 1510, 890, 760 и 700 см⁻¹, относящиеся к 1,3,5-фентриильным фрагментам, соединенным с другими ароматическими фрагментами. Кроме того, имеется полоса поглощения при 1660 см⁻¹, характерная для валентных колебаний группы C=O в дипноновом фрагменте, при этом интенсивность

указанной полосы в полимере P-IB значительно ниже, чем в полимере P-IA. В полимере, полученном совместной конденсацией эквимолярных количеств мономеров A и B (P-IAB), эта полоса проявляется только в виде плеча полосы поглощения ацетильной группы при 1680 см⁻¹. Таким образом, можно отметить, что использование трехфункционального мономера в синтезе полимеров приводит к увеличению доли фентриильных фрагментов и понижению доли дипноновых фрагментов по сравнению с полимером только на основе дифункционального мономе-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 2 2022

ра. Наличие в полимерах P-IB и P-IAB большего количества жесткоцепных фентриильных фрагментов, чем в полимере P-IA способствует относительно более высокой пористости полимеров (табл. 1). Хотя следует отметить, что полимеры типа P-I имеют достаточно низкую пористость по значеням удельной поверхности. Так как синтезированные полимеры содержали в своей структуре ацетильные группы и фрагменты димеризационной конденсации ацетильных групп, с целью повышения конверсии реакционноспособных групп и фрагментов, а также увеличения степени циклоконденсации P-I термообработали в аргоне при 450°C:



Анализ ИК-спектров термообработанных полимеров (P-IIA, P-IIB и P-IIAB) показывает (рис. 1, спектры 4–6), что они практически идентичны. В спектрах отсутствуют полосы поглощения дипноновых фрагментов при 1660 см⁻¹, значительно понижается интенсивность полос поглощения ацетильных групп при 1680 и 1270 см⁻¹. Однако резко увеличивается интенсивность полос поглощения 1,3,5-фентриильных фрагментов при 1510, 890, 760 и 700 см⁻¹, что свидетельствует о более глубоком процессе циклоконденсации и приобретении полимерами полифениленовой структуры с более упорядоченным строением. Об этом

Таблица 1. Свойства исследованных полимеров

Marrar	P-I	P-II	
мономер	$S_{ m yg.},{ m cm}^2/{ m r}$	выход, %	$S_{ m yg.},{ m cm}^2/{ m r}$
А	38	78	690
В	67	77	650
A+B	53	75	656

свидетельствуют и данные удельной поверхности полимеров (табл. 1), значения которых на порядок выше, чем у образцов нетермообработанных полимеров.

Таким образом, хотя синтезированные полимеры на основе трехфункционального мономера P-IB и P-IAB содержали меньше дефектных дипноновых фрагментов, чем полимер на основе только дифункционального мономера P-IA, после термообработки полимеры P-IIA, P-IIB и P-IIAB по данным ИК-спектроскопии представляли собой полифенилены схожего строения с близкими значениями удельной поверхности.

Исследования ЯМР-спектроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J. Handbook of Porous Solids. Weinheim: Wiley, 2002.
- Abbott L.J., Colina C.M. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 4511.
- 3. *Ramimoghadam D., MacA Gray E., Webb C.J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 38. P. 16944.
- 4. *Bengtson G., Neumann S., Filiz V.* // Membranes. 2017. № 2. P. 28.
- McKeown N.B., Budd P.M. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 5163.
- Ben T., Ren H., Ma S.Q., Cao D.P., Lan J.H., Jing X.F., Wang W.C., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S.L., Zhu G.S. // Angew. Chem. 2009. V. 48. P. 9457.
- Schmidt J., Werner M., Thomas A. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 13. P. 4426.
- Weber J., Thomas A. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 6334.
- 9. Yuan S.W., Kirklin S., Dorney B., Liu D.J., Yu L.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 1554.

- Kovalev A.I., Mart'yanova E.S., Khotina I.A., Klemenkova Z.S., Blinnikova Z.K., Volchkova E.V., Loginova T.P., Ponomarev I.I. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 675.
- 11. *Khotina I.A., Filippov O.A., Kovalev A.I.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 3. P. 366.
- Kovalev A.I., Pastukhov A.V., Tkachenko E.S., Klemenkova Z.S., Kuvshinov I. R., Khotina I.A. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 205.
- 13. Kovalev A.I., Lyakhovetskii Yu.I., Teplyakov M.M., Rusanov A.L., Petrovskii P.V., Yakushin S.O. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 9. P. 1529.
- Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8353.
- 15. Бухнова Н.Е., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции. Новосибирск: Наука, 1965.
- Jacobs T.L., Goodrow M.H. // J. Org. Chem. 1958.
 V. 23. P. 1653.

———— КОМПОЗИТЫ ————

УДК 541.64:546.57

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА С ОЛИГОСТИРИЛКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2022 г. Л. Л. Гурьева^{*a*,*}, Л. И. Кузуб^{*a*}, А. Е. Тарасов^{*a*}, А. А. Грищук^{*a*}, В. И. Торбов^{*a*}, Н. Н. Дремова^{*a*}, Э. Р. Бадамшина^{*a*}

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432 Черноголовка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия *e-mail: gurieva@icp.ac.ru Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методами СЭМ, UV-vis-спектроскопии и ДСК исследованы закономерности формирования, структура и свойства эпоксидных нанокомпозитов, синтезируемых при отверждении 4,4'-диаминодифенилметаном и триэтиламином эпоксидных связующих ЭД-20, модифицированных сферическими малоразмерными ($r \sim 2$ нм) узкодисперсными наночастицами серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами. Предельная исходная концентрация олигостирилмонокарбоксилата серебра в модифицированном связующем, при которой в нанокомпозитах реализуется равномерное распределение наночастиц серебра ($r \sim 8-20$ нм), составляет 2.5 мас. %. Наночастицы серебра незначительно понижают температуру стеклования и не влияют на механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов. Теплофизические характеристики нанокомпозитов зависят от топологии эпоксидной матрицы.

DOI: 10.31857/S2308113922020103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность создания и изучения мультифункциональных полимерных нанокомпозитов с наночастицами благородных металлов, в частности с наночастицами серебра, возрастает с развитием современных высоких технологий [1, 2]. Во многих случаях для создания нанокомпозитов используют эпоксидную матрицу в силу ее высоких эксплуатационных характеристик, малой усадки, оптической прозрачности и других полезных свойств. Благодаря чему эпоксидные полимерные композиты широко применяют в различных отраслях промышленности для производства оптоэлектронных, аэрокосмических, энергетических, электро- и термопроводящих систем [3, 4].

Уникальные оптические свойства многократного поверхностного усиления сигнала спектров комбинационного рассеяния, обусловленного высокоразвитой поверхностью и поверхностным плазмонным резонансом (ППР) наночастиц серебра, определяют их применение в оптоэлектронике. Полимерные нанокомпозиты с наночастицами серебра могут быть использованы в качестве оптических сенсоров и слоев в светочувствительных солнечных батареях для увеличения их эффективности [5–7]. Наночастицы серебра в составе сложных композитов повышают эксплуатационную эффективность суперконденсаторов [8–10], увеличивают электропроводность [11, 12] и термопроводность [13, 14] эпоксидных нанокомпозитных адгезивов. В работах [15, 16] сообщено об увеличении модуля упругости эпоксидного нанокомпозита с наночастицами серебра. Авторы работы [17] использовали эпоксидные нанокомпозиты, наполненные наночастицами серебра в концентрации 0.1–3.0 мас. %, в качестве покрытия стали, обнаружив его антикоррозионные и самозаживляющие свойства.

Получение наночастиц серебра и полимерных нанокомпозитов сложный процесс, который связан с проблемами стабилизации узкого распределения наночастиц серебра, способных к окислению и легкой агрегации в растворах [1]. Это затрудняет их применение в оптоэлектронных устройствах, поскольку оптические свойства нанокомпозитов с благородными металлами связаны с их структурой, зависящей от наполнения полимерной матрицы наночастицами [18]. В связи с чем для практического применения полимерных нанокомпозитов с наночастицами серебра необходимо варьировать коэффициент их наполнения последними.

Наночастицы серебра в основном получают реакцией восстановления мало совместимого с органическими связующими нитрата серебра различными восстановителями (NaBH₄, гидразины, глюкоза и т.д.) с использованием добавок ПАВ для стабилизации образующихся наночастиц серебра [19, 20]. При этом образуются крупные частицы с размерами >40 нм и широкой дисперсностью за счет их коалесценции [18]. Получение стабильных наночастиц серебра и нанокомпозитных материалов, а также их дальнейшее применение может быть решено принципиально иным путем — созданием подходящего, совместимого с полимерным связующим, лиганда, защищающего поверхность наночастиц серебра [21].

Использование прекурсоров монокарбоксилатов серебра (ацетатов и прочих алкилкарбоксилатов) для стабилизации наночастиц серебра в полимерных матрицах описано в работах [15, 16, 22–24]. Сформированные из таких прекурсоров наночастицы серебра стабилизированы оболочкой из карбоксилатных лигандов, что избавляет от необходимости вводить в систему дополнительные стабилизирующие ПАВ и приводит к образованию малоразмерных и практически монодисперсных наночастиц. В работе [25] был описан синтез арилсодержащего прекурсора – узкодисперсного олигостирилмонокарбоксилата серебра (ОС–СООАg):



Арилсодержащий ОС—СООАg, очевидно, обладает лучшей совместимостью с эпоксидиановыми смолами по сравнению с алкилкарбоксилатами серебра [15, 16, 23, 24]. В работах [26, 27] обнаружена и была исследована реакция восстановления ОС— СООАg непосредственно диэпоксидом ЭД-20 с образованием наночастиц серебра:



Молекулы карбоксилатов серебра, включающие полярную карбоксилатную и неполярную олигостирильную группы, являются дифильными (иономерами), и способны образовывать обратные мицеллы в неполярной среде, например, в эпоксидной смоле или амине [26, 27]. Исходный карбоксилат серебра, согласно литературным данным [28], имеет ламеллярную кристаллическую структуру, которая превращается в дифильный комплекс при взаимодействии с электронодонорными группами аминов или эпоксидов (схема 1), т.е. растворяется с образованием обратных мицелл. Таким образом, установленный механизм формирования наночастиц серебра по реакции восстановления прекурсора олигостирилкарбоксилата серебра диэпоксидным олигомером осуществляется путем его растворения в диэпоксиде ЭД-20 через образование дифильных комплексов между организованными в мицеллы молекулами ОС-СООАg и присутствующими в смоле ЭД-20 электронодонорными эпоксидными (а), а также гидроксильными и эфирными группами (б); в – наночастицы серебра:



Последующая реакция восстановления иона Ag^+ в ядрах обратных мицелл до нейтрального атома серебра Ag^0 , образование зародышей наночастиц серебра $(Ag^0)_n$ (в) и их последующий рост в наночастицах серебра путем самосборки $(Ag^+ \rightarrow Ag^0 \rightarrow (Ag^0)_n)$ происходит по концам диэпоксидного олигомера и (или) по олигомерной цепи ЭД-20 [26, 27].

Наночастицы серебра, получаемые из таких прекурсоров, стабилизированы оболочкой из карбоксилатных лигандов, что позволяет не вводить в систему дополнительные стабилизирующие ПАВ и другие вещества, а также обеспечивает монодисперсность наночастиц с радиусом ≤10 нм [25–27]. Механизм формирования наночастиц серебра через образование кластеров треугольной и тераэдрической структуры ранее был предложен в теоретических работах, например [29].

Изучая кинетику и механизм реакции восстановления ОС-СООАд диэпоксидом с образованием наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами, мы использовали малую концентрацию прекурсора ОС-СООАд и, соответственно, наночастиц серебра [26]. Расширить диапазон концентрации наночастиц серебра в нанокомпозитах, в зависимости от их применения, представляет интерес, так как концентрация наночастиц определяет топологическую структуру нанокомпозитов. Так, работа [27] посвящена исконцентрационной следованию зависимости процесса формирования наночастиц серебра в эпоксидной смоле без добавления отвердителя. Показано, что в результате реакции ОС-СООАд с ЭД-20 при исходных значениях концентрации первого компонента ≤0.6 мас. % образуются диспергированные в олигомере индивидуальные сферические малоразмерные (r ~2 нм) узкодисперсные наночастицы серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами [27]. При исходных значениях концентрации OC−COOAg ≥ ≥ 0.6 мас. % в реакционной смеси, кроме наночастиц серебра, образуются их агрегаты за счет вандер-ваальсовых взаимодействий лигандов.

Цель настоящей работы — исследовать процесс образования эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами серебра в широком диапазоне концентрации исходного прекурсора OC–COOAg для увеличения содержания наночастиц серебра в нанокомпозитах. Одним из путей получения нанокомпозитов и карбоксилатных прекурсоров является метод in situ [15, 16]. Однако недостатком такого метода является тормозящее влияние нарастающей вязкости отверждающейся системы на формирование наночастиц серебра на любой стадии. При этом нанокомпозиты содержат, наряду с индивидуальными сферическими наночастицами серебра, большое количество их агрегатов [15]. Чтобы решить поставленную задачу, необходимо избежать тормозящего влияния растущей вязкости отверждающейся эпоксидной системы на лимитирующую стадию образования комплекса карбоксилата с эпоксидом, что, очевидно, приведет к увеличению концентрации и равномерному распределению наночастиц серебра в эпоксидной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидиановую смолу ЭД-20 (содержание эпоксидных групп по данным титрования 22.6%, что соответствует значению M = 385), а также отвердители 4.4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) и триэтиламин (ТЭА) фирмы "Aldridge" использовали без дополнительной очистки.

Методы синтеза

Прекурсор олигостирилмонокарбоксилат серебра (M = 1000, MMP = 1.1, степень функциональности f = 0.84) получали по методике работы [25]. Синтез наночастиц серебра осуществляли по реакции восстановления OC–COOAg эпоксидной смолой ЭД-20 при 75–80°С и интенсивном перемешивании после предварительной обработки реакционной смеси в ультразвуковой ванне "УЗВ-10/150-МП-РЭЛТЕК" при температуре 40, 60 и 65°С в течение 30 мин при каждом значении. В результате реакции образуется состоящая из эпоксидной смолы ЭД-20, синтезированных наночастиц серебра и непрореагировавшего прекурсора OC–COOAg реакционная смесь, называемая модифицированным эпоксидным связующим.

Образцы эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами серебра для физико-механических испытаний приготавливали в виде отвержденных пленок толщиной 1 мм или стандартных лопаток (размер 5 \times 50 мм). В реактор с предварительно приготовленным модифицированным связующим, состоящим из эпоксидной смолы ЭД-20, наночастиц серебра. их агрегатов и непрореагировавшего прекурсора ОС-СОО-Аg, добавляли отвердители ДАДФМ или ТЭА, после чего вакуумировали при интенсивном перемешивании и нагревании. Далее реакционную массу выливали в пресс-форму и проводили реакцию отверждения в термошкафу по обеспечивающим предельную конверсию эпоксидных групп стандартным ступенчатым температурным режимам: для отвердителя ДАДФМ при соотношении аминных и эпоксидных групп 1:1 отверждение осуществляли в течение 3 ч при 100°С и 3 ч при 160°С, для отвердителя ТЭА (3 мас. %) отверждение осуществляли 5 ч при 70°С и 3 ч при 130°С.
Методы анализа

Процесс накопления наночастиц серебра в объеме модифицированных связующих и пространственно сшитых эпоксидных нанокомпозитов регистрировали по спектрам ППР на UV-visспектрофотометре "Cary-50".

Форму и размеры наночастиц серебра в модифицированных связующих определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе "JEM-2100" ("JEOL") с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по точкам 0.19 нм. Образец для исследования готовили разбавлением эпоксидного золя наночастиц серебра толуолом с последующим высушиванием.

Характеризацию наночастиц серебра в образцах отвержденных эпоксидных нанокомпозитов в виде пленок или блоков осушествляли методом СЭМ на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе "Zeiss SUPRA 25" с напылением образцов углеродом.

Температуру стеклования нанокомпозитов определяли методом ДСК на калориметре "Mettler Toledo Star System" при скорости сканирования температуры 5 град/мин.

Физико-механические свойства нанокомпозитов измеряли на универсальной испытательной машине "ZWICK TC-FR 010 TH Material Testing Machine-testControl".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе вместо метода in situ для введения наночастиц серебра в эпоксидную матрицу было предложено в качестве модифицированного связующего использовать предварительно приготовленную реакционную смесь, образующуюся в результате реакции прекурсора ОС-СООАд с диэпоксидом ЭД-20. Для выяснения влияния топологии эпоксидной матрицы на формирование наночастиц серебра отверждение модифицированного связующего проводили по поликонденсационному (отвердитель ДАДФМ) и полимеризационному (отвердитель ТЭА) механизмам [30]. Закономерности формирования эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами серебра, форма, размеры, дисперсность, распределение частиц в объеме композитов и их свойства исследовали методами СЭМ, UV-vis-спектроскопии и ДСК в зависимости от исходной концентрации прекурсора ОС-СООАд в модифицированном связующем.

На рис. 1 приведены спектры ППР накопления наночастиц серебра в предварительной реакции восстановления OC—COOAg в эпоксидной смоле при формировании модифицированного эпоксидного связующего. Спектры снимали в кювете 2 мм спектрофотометра; регистрацию останавливали при достижении величины опти-



Рис. 1. Спектры ППР накопления наночастиц серебра в реакционной системе ЭД-20 с ОС-СООАд. Время реакции 32 (1), 62 (2), 92 (3), 107 (4), 122 (5), 142 мин (6); исходная концентрация ОС-СООАд 0.3 мас. %. На вставке показаны спектры ППР при исходной концентрации ОС-СООАд 3.2 мас. % и времени реакции 10 (1) и 90 мин (2) [27]; $T \sim 75^{\circ}$ С.

ческой плотности $D_{1max} \sim 3$ для пика на длине волны $\lambda_{1max} = 424$ нм, с шириной на полувысоте $W_{1/2} \sim$ ~ 80–85 нм. На этой стадии в полученные модифицированные связующие, состоящие из смолы ЭД-20, наночастиц серебра, их агрегатов и непрореагировавшего прекурсора ОС–СООАд добавляли отвердители (ДАДФМ или ТЭА). При этом с первичным амином ДАДФМ протекала реакция поликонденсации эпоксидного олигомера, а с третичным амином ТЭА – реакция полимеризации [30]. Агрегаты наночастиц серебра в модифицированном связующем, как правило, образуются при исходной концентрации прекурсора ≥0.6 мас. % [27] и в спектре ППР отражаются широким пиком $\lambda_{2max} \sim 500-700$ нм (вставка на рис. 1).

В результате отверждения модифицированных связующих образуются эпоксидные нанокомпозиты, наполненные наночастицами серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами. Закономерности формирования наночастиц серебра и нанокомпозитов из модифицированного связующего относили к исходной концентрации прекурсора. Процесс образования эпоксидного нанокомпозита с наночастицами серебра включает приводящие к накоплению частиц параллельные реакции ОС-СООАд как с диэпоксидом [26, 27], так и с аминами ДАДФМ и ТЭА [31], а также одновременную реакцию отверждения эпоксидной смолы аминами с образованием сетчатого полимера в качестве матрицы. Механизм формирования наночастиц серебра в реакциях восстановления OC-COOAg электронодонорным амином [31] такой же, как и с эпоксидом [27, 28].

2022



Рис. 2. Микрофотографии СЭМ и гистограммы наночастиц серебра в объеме эпоксидных нанокомпозитов, полученные методом in situ в системе ЭД-20 + OC–COOAg (концентрация 0.3 мас. %) + ТЭА (а) и из модифицированного связующего ЭД-20 + наночастицы серебра + OC–COOAg (концентрация 0.8 мас. %), отвердитель ТЭА (б).

Таким образом, при формировании нанокомпозитов количество наночастиц серебра должно суммироваться за счет реакций олигостирилмонокарбоксилата серебра и с эпоксидом, и с амином. Однако возрастание вязкости при отверждении эпоксидной системы, очевидно, может замедлять параллельный процесс формирования наночастиц серебра [16], а скорость формирования сетчатой матрицы может быть больше скорости образования наночастиц серебра. Логично предположить, что формирование эпоксидного нанокомпозита из предварительно приготовленных модифицированных связующих, в которых ОС-СООАд хотя бы частично уже превращен в наночастицы серебра, может уменьшить влияние нарастающей вязкости отверждающейся системы на формирование наночастиц серебра и обеспечить увеличение их количества, а также равномерное распределение в объеме полимерной матрицы по сравнению с методом in situ [15, 16]. Поэтому способ получения нанокомпозитов из модифицированного связующего позволит расширить диапазон исходной концентрации ОС-СООАд и выяснить его предельно возможную концентрацию при формировании нанокомпозитов, а также зависимость их свойств от концентрации прекурсора.

На рис. 2а для сравнения представлены микрофотографии СЭМ эпоксидного нанокомпозита, полученного методом in situ, когда наночастицы серебра формировались из прекурсора (исходная концентрация ОС-СООАд 0.3 мас. %) в процессе отверждения немодифицированной исходной смеси ЭД-20 + ОС-СООАд + ТЭА. Очевидная неоднородность такого нанокомпозита, в котором присутствует нерастворенный монокарбоксилат серебра с наночастицами серебра на его поверхности и индивидуальные узкодисперсные частицы размером r ~ 13-14 нм в объеме эпоксидной матрицы, свидетельствует, что процесс отверждения ЭД-20 закончился раньше полного превращения карбоксилата в наночастицы серебра. Вместе с тем нанокомпозиты, полученные отверждением модифицированного связующего триэтиламином, демонстрируют равномерное распределение наночастиц серебра в объеме (рис. 2б). На рис. 2 видно, что во всех нанокомпозитах наночастицы серебра индивидуальны, имеют сферическую форму, расстояние между ними превышает их диаметр (*r* ~ 13–14 нм). Гистограмма нанокомпозита, полученного методом in situ (рис. 2a), демонстрирует, что средний размер наночастиц серебра в нанокомпозите в ~10 раз выше, чем в исходном модифицированном связующем, в котором частицы, по данным ПЭМ, имеют сферическую форму со средним радиусом 1.8 ± 0.2 нм [26].

Влияние исходной концентрации прекурсора в пределах 0.3–10.0 мас.% в модифицированных связующих на процесс формирования наночастиц серебра и нанокомпозита, а также их свойства были исследованы на примерах нанокомпозитов со структурно равномерной поликонденсационной сетчатой матрицей (отвердитель ДАДФМ). Так, на рис. 3 приведены микрофотографии и гистограммы наночастиц серебра нанокомпозитов, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих диаминодифенилметаном. Видно, что предварительная модификация связующего при концентрации карбоксилата ≤2.5 мас. % способствует более полному, по сравнению с методом in situ (см. рис. 2a), превращению карбоксилата в наночастицы серебра за время отверждения эпоксида, увеличению концентрации и равномерному распределению частиц в композите. Небольшая часть наночастиц серебра локализована на поверхности отдельных нерастворенных остатков монокарбоксилата серебра (вставка на микрофотографии рис. За). Изменение формы наночастиц серебра при отверждении модифицированного связующего не происходит. Вместе с тем агрегаты наночастиц серебра, присутствующие в модифицированном связующем при исходных значениях концентрации карбоксилата ≥0.6 мас.% (вставка на рис. 1) и образованные за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий лигандов [27], после отверждения разрушаются и превращаются в индивидуальные частицы.

Увеличение исходной концентрации OC– COOAg ≥ 2.5 мас. % при приготовлении модифицированного связующего приводит к увеличению в матрице нанокомпозита доли карбоксилата, не восстановленного за время отверждения эпоксида (микрофотография на рис. 3г). При этом наночастицы серебра в объеме эпоксидной матрицы сохраняют свою индивидуальность и сферическую форму.

Анализ гистограмм рис. 3 наночастиц серебра в полученных нанокомпозитах с ростом исходной концентрации монокарбоксилата серебра в модифицированном связующем демонстрирует небольшое увеличение размеров индивидуальных наночастиц серебра $r \sim$ от 8–12 до 20–22 нм при соответствующих значениях концентрации OC– COOAg 0.3 и 10.0 мас. %. Тенденция к небольшому укрупнению наночастиц серебра с ростом исходной концентрации прекурсора косвенно подтверждается уширением пиков в спектрах ППР

пленок нанокомпозитов с частицами, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих при возрастающих исходных значениях концентрации карбоксилата в пределах 0.3–1.4 мас. % (рис. 4). Спектры ППР наночастиц серебра отвержденных пленок нанокомпозитов (рис. 4а–4в) и неотвержденных модифицирующих связующих (рис. 1) отличаются. Положение максимума пика наночастиц серебра в нанокомпозите несколько выросло ($\lambda_{1max} \sim 436$ нм) по сравнению со связующим ($\lambda_{1max} \sim 424$ нм). Второй широкий пик $\lambda_{2max} \sim 500-700$ нм, наблюдаемый в спектрах неотвержденных модифицированных связующих и ответственный за присутствие агрегатов наночастиц серебра при исходных значениях концентрации прекурсора ОС-СООАд > > 0.6 мас. % (рис. 1, вставка) [27], в процессе отверждения постепенно сужается, смещается влево и исчезает, что можно объяснить разрушением агрегатов, которые превращаются в индивидуальные наночастицы серебра при протекании параллельных реакций восстановления карбоксилата серебра эпоксидом и амином. Вероятно, в процессе отверждения и формирования сетчатой эпоксидной матрицы меняется динамическое взаимодействие электронных оболочек наночастиц серебра, ответственное за пик $\lambda_{2max} \sim 500-$ 700 нм [18].

С ростом исходной концентрации прекурсора (0.3–1.4 мас. %) в связующем ширина на полувысоте $W_{1/2}$ пика спектральной полосы $\lambda_{1max} \sim 436$ нм нанокомпозитов увеличивается от ~60 до ~ 80 нм (рис. 4г). Такая величина характерна для индивидуальных сферических наночастиц серебра, имеющих малые размеры (до 20 нм) и узкое распределение по размерам, когда $W_{1/2} \sim 1/r$, и ее увеличение в указанных пределах может быть результатом небольшого укрупнения сферических наночастиц серебра [18, 26].

Физико-химические свойства нанокомпозитов

Термограммы ДСК и зависимости температуры размораживания локальной подвижности *T* нанокомпозитов, полученных отверждением модифицированных эпоксидных связующих диаминодифенилметаном и триэтиламином, представлены на рис. 5.

Равномерно структурированный сетчатый полимер, образованный по механизму реакции поликонденсации диэпоксида с ДАДФМ [30], демонстрирует незначительное понижение (на ~5°С) температуры стеклования T_c (рис. 5а и 5б, кривые *I*) при увеличении исходной концентрации ОС-СООАд в модифицированном связующем до 2.5 мас. %, что свидетельствует о слабом влиянии наночастиц серебра на подвижность плотно упакованных межузловых цепей. Увели-

64 № 2 2022



Рис. 3. Микрофотографии СЭМ и гистограммы наночастиц серебра в объеме эпоксидных нанокомпозитов, полученных из модифицированных связующих ЭД-20 + наночастицы серебра + OC–COOAg. Концентрация OC–COOAg 0.3 (а), 1.1 (б), 2.5 (в), 10.0 мас. % (г); отвердитель ДАДФМ.



Рис. 4. Спектры ППР эпоксидных нанокомпозитов, синтезированных из модифицированных связующих ЭД-20 + наночастицы серебра + OC–COOAg при концентрации последнего 0.3 (а), 1.0 (б) и 1.4 мас. % (в); г – зависимость ширины на полувысоте $W_{1/2}$ пика спектральной полосы $\lambda_{1max} \sim 436$ нм нанокомпозитов от исходной концентрации OC–COOAg в модифицированном связующем; отвердитель ДАДФМ.

чение исходной концентрации прекурсора в модифицированном связующем ≥2.5 мас.% приводит к резкому понижению T_c от ~170 до ~150°C (вставка на рис. 5б), что, очевидно, можно объяснить пластифицирующим влиянием непрореагировавшего олигомерного ОС-СООАд в готовом нанокомпозите (см. рис. 3г). Такое объяснение подтверждается исследованием нанокомпозита с добавками в модифицированное связующее 1.4-6.6 мас. % олигостирилмонокарбоксилата натрия (OC-COONa) вместо OC-COOAg, которые показали аналогичное понижение T_c (рис. 5a и вставка на рис. 5б). Таким образом, наполнение нанокомпозитов, имеющих поликонденсационную матрицу, следует ограничить исходной концентрацией ОС-СООАд в модифицированном связующем ≤2.5 мас. %, для получения равномерного распределения наночастиц серебра.

На термограммах ДСК эпоксидного сетчатого полимера, отвержденного триэтиламином по механизму трехмерной полимеризации (рис. 5в), наблюдается больше одного (два-три) релаксационных перехода (рис. 5в, кривая 1 – переходы a, δ, e), что, очевидно, указывает на неравномерную структуру сетки с разной скоростью релаксационных переходов. Один из которых,

вероятно, относится к температуре стеклования, совпадающей с T_c поликонденсационного полимера (~175°С). Величина T_c свидетельствует о более плотных областях неравномерной полимеризационной сетки (рис. 5в, кривая 1 – переход а). Два других скачка теплоемкости ($T_1 \sim 150^{\circ}$ С и $T_2 \sim 105^{\circ}$ С) (рис. 5в, кривая 1 - переход δ , θ), повидимому, соответствуют значениям температуры размораживания локальной подвижности эпоксидной сетчатой структуры [32] и свидетельствуют о неоднородной полимеризационной надмолекулярной структуре, которая включает плотные и менее плотные области – узлы и проходные цепи [30]. Введение наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами в полимеризационную эпоксидную матрицу путем синтеза нанокомпозитов отверждением триэтиламином модифицированного связующего уже при малых исходных значениях концентрации ОС-СООАд (0.3-0.9 мас. %) приводит к нарушению упаковки полимеризационной сетки в менее плотных областях проходных цепей и, как следствие, к снижению на ~50°С температуры локальных релаксационнных переходов T_1 и T_2 (рис. 5г).



Рис. 5. Зависимости температуры стеклования и размораживания локальной подвижности эпоксидных сетчатых структур нанокомпозитов от исходной концентрации OC–COOAg в модифицированном эпоксидном связующем. Концентрация OC–COOAg : a – 6.6 (1), 0.3 (2), 0 (3) и 2.5 мас. % (4), в – 0 (1), 0.19 (2), 0.55 (3) и 0.63 мас. % (4); отвердители ДАДФМ (модификатор: 1 – OC–COOAg, 2 – OC–COONa) (а) и ТЭА (б). Пояснения в тексте.

Результаты механических испытаний эпоксидных нанокомпозитов (табл. 1) показывают, что присутствие наночастиц серебра в нанокомпозитах, полученных отверждением диаминодифенилметаном модифицированных связующих, практически не влияет на модуль упругости, предельную прочность и деформацию при максимальной нагрузке на растяжение. Таким образом, ожидаемого улучшения механических характеристик нанокомпозитов за счет включения в полимерную матрицу сферических малоразмерных наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами не происходит. Кроме того, при больших исходных значениях концентрации прекурсора, как было показано выше (см. рис. 3г), в объеме нанокомпозитов содержится большое количество непрореагировавшего ОС-СООАд, вероятно, также нивелирующего влияние наночастиц серебра. Отметим, что в литературе [15, 16] приведен пример увеличения модуля упругости эпоксидного нанокомпозита, содержащего наночастицы серебра с миристилмонокарбоксилатными лигандами, относительно аналогичной величины эпоксидной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что механизм формирования эпоксидных нанокомпозитов через образование дифильных комплексов олигостирилмонокарбоксилатного прекурсора с эпоксидом и аминами [25–27, 31] обеспечивает сохранение сферической формы, малых размеров и узкой дисперсности наночастиц серебра в нанокомпозитах. Использование предварительно приготовленной реакционной смеси, образую-

Таблица 1. Модуль упругости (E_{MOQ}), предел прочности (σ_{max}) и относительное удлинение при растяжении при максимальной нагрузке (ε_{max}) нанокомпозитов на основе модифицированных эпоксидных связующих (отвердитель ДАДФМ)

Концентрация ОС-СООАg, мас. %	<i>Е</i> _{мод} , мПа	σ _{<i>max</i>} , мПа	ε _{max} , %
0	2570 ± 160	81.50 ± 0.50	6.35 ± 0.90
0.3	2545 ± 38	77.0 ± 2.0	5.90 ± 0.90
0.4	2480 ± 80	71.60 ± 11.40	4.90 ± 1.50
5.3	2500 ± 10	70.40 ± 2.53	4.80 ± 0.97
7.5	2390 ± 20	66.80 ± 3.80	4.30 ± 0.98
10.0	2490 ± 20	68.90 ± 6.15	4.10 ± 1.88

щейся в результате реакции восстановления прекурсора ОС-СООАд с диэпоксидом ЭД-20. в качестве модифицированного связующего позволило избежать недостатков метода in situ и уменьшить тормозящее влияние растущей вязкости отверждающейся системы на лимитирующую стадию формирования комплекса карбоксилата с эпоксилом, приволя к увеличению концентрации и равномерному распределению наночастиц серебра в эпоксидной матрице. Установлена предельная исходная концентрация ОС-СООАд в модифицированном связующем ~2.5 мас. %, при которой реализуется равномерное распределение наночастиц серебра в объеме нанокомпозитов. При этом образованные за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия карбоксилатных лигандов агрегаты [27], присутствующие в модифицированных связующих при исходных значениях концентрации прекурсора ≥0.6 мас. %, разрушаются и превращаются в индивидуальные наночастицы серебра. При исходной концентрации ОС-СООАд ≥ 2.5 мас. % возрастает доля непрореагировавшего карбоксилата серебра в объеме нанокомпозитов, при этом наночастицы серебра сохраняют свою индивидуальность и сферическую форму. С ростом исходной концентрации прекурсора в связующем наблюдается тенденция к небольшому увеличению размеров индивидуальных наночастиц серебра $r \sim$ от 8—12 до 20—22 нм соответственно, при концентрации ОС-СООАд 0.3 и 10.5 мас. %.

Влияния наночастиц серебра на прочностные и деформационные характеристики нанокомпозитов на основе модифицированных эпоксидных связующих и имеющих поликонденсационную матрицу (отвердитель ДАДФМ) не обнаружено. Вместе с тем топология эпоксидной матрицы влияет на теплофизические характеристики нанокомпозитов — более сильное пластифицирующее воздействие наночастиц серебра прослеживается в полимеризационных нанокомпозитах с неоднородной структурой по сравнению с поли-конденсационными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-53-15016), в рамках Госзадания № 0089-2019-0012 (госрегистрация № ААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 233.
- Olenin A. Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 605.
- 3. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics. Noureddine Ramdani Research and Development Institute of Industry and Defense Technologies, Algeria; Harbin Engineering University China, a Volume in the Advances in Chemical and Materials Engineering (ASME) Book ser., 2019. P. 34. Ch. 2.
- Gu H., Ma C., Gu J., Guo J., Yan X., Huang J., Zhang Q., Guo Z. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 5890.
- 5. *Ranjgar A., Norouzi R., Zolanvari A., Sadeghi H. //* Arm. J. Phys. 2013. V. 6. № 4. P. 198.
- Gill R., Tian L., Somerville W.R.C., Ru E.C.L., van Amerongen H., Subramaniam V. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 16687.
- Iwan A., Boharewicz, Tazbir I., Sikora A., Zboromirska-Whukiewicz B. // Intern. J. Photoenergy. V. 2015. Art. ID 764938. 9. P. 2015.
- 8. Sun J.-A., Chen L.-T., Hsu S.-Y., Hu C.-C., Tsai D.-H. // Langmuir. 2019. P. 14203.
- Kalambate P.K., Dar R.A., Karna S.P., Srivastava A.K. // J. Power Sourc. 2015. V. 276. P. 262.
- Jiao S., Li T., Xiong C., Tang C., Li H., Zhao T., Dan A. // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1434.
- Oh Y., Chun K.-Y., Lee E., Kimab Y.-J., Baik S. // RSC J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3579.
- 12. Dorigato A., Giusti G., Bondioli F., Pegoretti A. // EXPRESS Polym. Lett. 2013. V. 7. № 8. P. 673.
- Suriatti G., Mariatti M., Azizan A. // Polym. Bull. 2013. V. 70. № 1. P. 311.
- Pashayi K., Fard H.R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasuc T. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 10. P. 104310.
- Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A., Torbov V.I., Dremova N.N., Pomogailo A.D. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 304.
- Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Spirin M.G., Dzhardimalieva G.I., Irzhak V.I., Deberdeev R.Ya. // Herald of Kazan Techn. Univer. 2015. V. 18. № 24. P. 10.
- El-Faham A., Atta A.M., Osman S.M., Ezzat A.O., El-Saeed A.M., Al-Othman Z.A., Al-Lohedan H.A. // Prog. Organic Coat. 2018. V. 123. P. 209.
- 18. Kreibig U., Gartz M., Hilger A., Hovel H., Quinten M., Wagner D., Ditlbacher H. // Functional Properties of

Nasnostructured Materials / Eds by R. Kassing, P. Petkov, W. Kulish, C. Popov. Springer, 2006. V. 223. P. 75.

- 19. Венедиктов Е.А., Ганиев Р.Ф., Падохин В.А. // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 344.
- Gao H., Liu L., Luo Y.-F., Jia D.-M. // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 23. P. 3529.
- 21. *Hung H.-S., Hsu S.I.* // Nanothechnology. 2007. V. 18. P. 475101.
- 22. Abdullaev E., Sakakibara K., Okamoto K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 10. P. 4040.
- Yamamoto M., Nakamoto M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. C. 2064.
- Yamamoto M., Kashiwagi Y., Nakamoto M. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 8581.
- 25. Gur'eva L.L., Tkachuk A.I., Kuzub L.I., Estrina G.A., Knerel'man E.I., Khodos I.I., Rozenberg B.A. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 139.

- Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Khodos I.I., Grishchuk A.A., Estrin Y.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 537.
- 27. Kuzub L.I., Gurieva L.L., Khodos I.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 299.
- Whitcomb D.R., Rogers R.D. // J. Chem. Cryst. 1996. V. 26. P. 99.
- Solov'ev M.E., Irzhak T.F., Irzhak V.I. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 1642.
- Иржак В.И., Розенбере Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
- Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A., Estrina G.A., Estrin Ya.I., Badamshina E.R. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
- Беритейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 255.