

---

---

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 64, номер 5, серия Б, 2022

---

---

## КАТАЛИЗ

Особенности фотоконтролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров под действием систем на основе арильных производных фенотиазина

*Н. А. Князева, И. Д. Гришин*

313

---

## СИНТЕЗ

Оптимизация синтеза сверхсшитого полистирола. Реакции с образованным in situ монохлордиметилэфиром

*М. П. Цюрупа, Ю. А. Давидович, З. К. Блинникова, М. М. Ильин, В. А. Даванков*

322

---

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Необычная роль N-метилморфолин-N-оксида в радикальной полимеризации акрилонитрила

*Р. В. Томс, С. С. Медведева, А. Ю. Гервальд, Н. И. Прокопов, А. В. Плуталова, В. Г. Куличихин, Е. В. Черникова*

329

---

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Исследование структуры модифицированного полибутиленсукцината яблочной кислотой и ее сложным эфиром

*Н. С. Кузьмина, А. А. Прохорова, С. В. Портнова, Е. Л. Красных*

343

---

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Особенности термоокислительной деструкции и пиролиза нанокompозитов на основе пористого полиэтилена и диоксида кремния

*Е. О. Фомин, Е. С. Трофимчук, М. А. Москвина, Н. И. Никонорова*

352

---

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Новый потенциальный прекурсор углеродных волокон на основе сополимеров акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов

*Н. М. Максимов, Р. В. Томс, М. С. Балашов, А. Ю. Гервальд, Н. И. Прокопов, А. В. Плуталова, М. С. Кузин, И. Ю. Скворцов, В. Г. Куличихин, Е. В. Черникова*

365

---

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

Гидрогели N-(2-карбоксиэтил)хитозана с ванилином

*А. В. Скатова, А. В. Борода, Ю. О. Привар, А. Б. Слободюк, Е. В. Кантемирова, С. Ю. Братская*

383

---

---



УДК 541(64+14):547.39

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА

© 2022 г. Н. А. Князева<sup>а</sup>, И. Д. Гришин<sup>а,\*</sup><sup>а</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

\*e-mail: grishin\_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

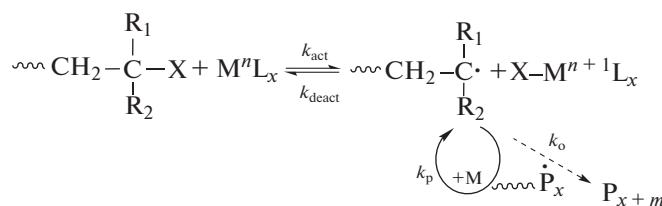
Исследована радикальная полимеризация с переносом атома метакриловых мономеров в присутствии различных галогенсодержащих инициаторов и систем на основе 10-фенилфенотиазина и 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина под действием облучения с длиной волны 365 нм. Наиболее предпочтительным является использование бромсодержащих моно- и бифункциональных инициаторов. При этом наблюдается линейное увеличение молекулярной массы полимера с ростом конверсии. Реализация механизма переноса атома подтверждается анализом концевых групп полимеров, экспериментами по постполимеризации и блок-сополимеризации.

DOI: 10.31857/S230811392270019X

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие методологии радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи в конце XX века стало важным этапом в синтетической полимерной химии [1–4]. Возможность органичного совмещения достоинств “живой” анионной и радикальной полимеризации в одном процессе позволило существенно расширить спектр производимых полимерных материалов, открывая перспективы для макромолекулярного дизайна.

Особое место среди методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи занимает полимеризация с переносом атома, которая основана на использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов [5–9]. При взаимодействии таких комплексов с алкилгалогенидами происходит перенос атома галогена на комплекс металла, сопровождающийся появлением в системе алкильных радикалов. Проведение этой реакции в среде мономера позволяет осуществить ступенчатый рост цепи деактивация–активация–рост цепи:



Данный процесс может быть реализован как в традиционном, термически-иницированном процессе, так и в условиях фотооблучения. Наиболее часто для этих целей используют комплексы меди [10–14], рутения [15–18] и железа [19–21], применение которых позволяет получить гомо- и сополимеры с узким ММР [22, 23].

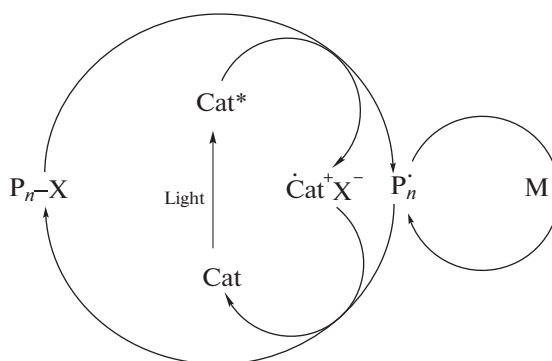
Несмотря на отмеченные достоинства, у полимеризации с переносом атома есть ряд ограничений. Во-первых, комплексы переходных металлов имеют высокую стоимость. Кроме того, загрязнение полимеров остатками металлсодержащего катализатора ограничивает их применение в биомедицине и микроэлектронике. Несмотря на успешную разработку способов удале-

ния примесей металлов из полимеров, их реализация в промышленных масштабах оказывается трудоемкой и затратной [24].

В настоящее время одним из приоритетных направлений современной химии полимеров является разработка технологий, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду [25]. В этом плане особый интерес представляет радикальная фотополимеризация с переносом атома без использования металлов. В основе метода лежат два столпа “зеленой” химии: отказ от использования тяжелых металлов в поль-

зу органических катализаторов и фотохимическая активация, характеризующаяся высокой эффективностью.

В фотополимеризации с переносом атома без использования металлов применяют органические катализаторы (Cat), которые под действием УФ-излучения или излучения видимого диапазона переходят в возбужденное состояние (Cat\*) и реагируют с алкилгалогенидом (инициатором) или со “спящим” полимером  $P_n-X$  (макроинициатором):



В результате реакции образуется активный радикал, способный присоединять звенья мономера. Обрыв цепи происходит путем реакции макрорадикала с ионной парой – галогеном и катион-радикалом катализатора. Прекращение облучения останавливает полимеризацию, что позволяет управлять ее протеканием [26, 27]. Впервые радикальная фотополимеризация с переносом атома была описана на примере металлокомплексного катализатора на основе иридия [28].

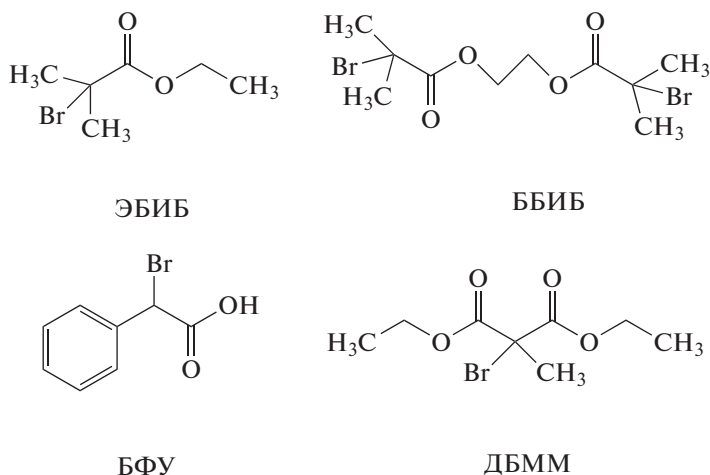
Органический катализатор является центральной частью каталитического цикла в полимеризации с переносом атома. На выбор катализатора накладывается ряд требований. В первую очередь он должен иметь способность поглощать электромагнитное излучение и переходить в возбужденное состояние. Во-вторых, возбужденное состояние молекулы должно быть достаточно долгоживущим, чтобы фотокатализатор успел вступить в окислительно-восстановительную реакцию до возвращения в основное состояние [26]. Кроме того, окисление/восстановление катализатора должны быть полностью обратимы; в противном случае каталитический цикл окажется незамкнутым. Перечисленным требованиям отвечают ароматические полициклические соединения, обладающие развитой сопряженной системой  $\pi$ -связей.

Один из первых органических катализаторов, который дал возможность обеспечить такую же высокую каталитическую активность в процессах с переносом атома, как и упомянутый выше комплекс иридия, – 10-фенилфенотиазин (ФФТ). Так, полимеризация ММА в присутствии 0.1 мол. % ФФТ и бромсодержащего инициатора позволила получить ПММА с контролируемой ММ и узким ММР [27]. ФФТ оказался толерантным к азотсодержащим функциональным группам мономеров, что позволило провести контролируемую полимеризацию с переносом атома 2-(диметиламино)этилметакрилата [27]. Наряду с этим ФФТ был успешно применен в полимеризации акрилонитрила [29].

Несмотря на то, что впоследствии список возможных катализаторов данного процесса был существенно расширен [30–34], ФФТ и другие арильные производные фенотиазина остаются одними из наиболее эффективных органических катализаторов в полимеризации с переносом атома. Большинство опубликованных к настоящему времени работ в этой области посвящены исследованию полимеризации ММА, тогда как возможность полимеризации других мономеров практически не исследована. Такой подход наиболее интересен для получения функциональных мономеров, полимеры на основе которых наиболее востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности.

В настоящей работе исследована возможность полимеризации этилметакрилата, *трет*-бутилметакрилата (ТБМА) и глицидилметакрилата в присутствии моно- и бифункционального ини-

циаторов этил-2-бromoизобутирата (ЭБИБ) 2-бромфенилуксусной кислоты (БФУ), диэтил-2-бromo-2-метилмалоната (ДБММ), этилен-бис-(2-бromoизобутирата) (ББИБ):



Использование последнего представляет интерес в плане дальнейшего получения триблок-сополимеров. В качестве фотокатализаторов были использованы ФФТ и 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-*N,N*-дифениланилин (ФДФА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые растворители были осушены над соответствующими агентами и перегнаны в атмосфере аргона. Их физико-химические характеристики соответствовали литературным данным. ДМФА сушили над твердым гидроксидом калия и перегоняли при пониженном давлении. ММА предварительно отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем дистиллированной водой. Далее последовательно сушили над прокаленным хлористым кальцием и гидридом кальция, после чего перегоняли при пониженном давлении. Этилметакрилат, ТБМА и глицидилметакрилат сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Инициаторы — ЭБИБ, БФУ, ДБММ производства “Sigma” перегоняли при пониженном давлении.

Образцы готовили по следующей методике: в колбу помещали расчетное количество мономера, инициатора, органического катализатора, ДМФА и приготовленную смесь разливали в стеклянные ампулы. Далее смесь освобождали от кислорода, трижды дегазируя замороженную ампулу в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па, и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы помещали на заданное время в темную непрозрачную коробку, внутренние стенки которой обклеены фольгой, под светодиодный

источник УФ-излучения с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм. Интенсивность излучения в точке нахождения образца составляла 2.4 мВт/см<sup>2</sup>.

По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в хлористом метиле и высаживали в избыток петролейного эфира, после чего переосадили, полимер фильтровали и сушили в вакууме до постоянной массы.

Анализ полимеров методом времяпролетной МАЛДИ МС проводили в линейном режиме на приборе “Bruker Microflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве матрицы использовали *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил, ионизирующего агента — трифторацетат натрия. Растворы наносили на подложку из нержавеющей стали. Калибровку спектрометра осуществляли по сигналам (ПММА + Na)<sup>+</sup> узкодисперсных стандартов ПММА (“Waters”,  $M_n = 2.58 \times 10^3$  и  $8.2 \times 10^3$ ). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker FlexControl” и “FlexAnalysis”.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в растворе ТГФ по стандартам ПММА на приборе фирмы “Knauer” с каскадом из двух колонок (“Phenomenex”, Phenogel с размером пор  $10^3$  и  $10^5$  Å) с использованием в качестве детекторов дифференциального рефрактометра RI Detektor K-2301 и УФ-детектора UV Detektor K-2501. Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChromGate.

Синтез ФФТ и ФДФА осуществлялся по известным методикам [27, 34]. В ампулу помещали 500 мг (2.5 ммоль) фенотиазина, 140 мг (0.15 ммоль)

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии ФФТ

Инициатор	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор}^* \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
ЭБИБ	77	8.1	7.7	1.80
ББИБ	78	8.1	7.8	1.55
БФУ	69	9.5	6.9	1.48
ДБММ	89	11.5	8.9	2.31
$CCl_4$	50	8.3	5.0	2.40

\*Рассчитывали по формуле  $M_{n, теор} = M_{инициатор} + [\text{мономер}]/[\text{инициатор}] \times \text{конверсия} \times M_{мономер}$

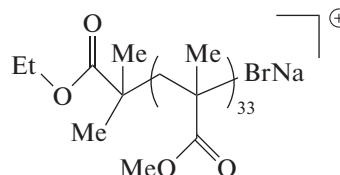
ля) *трис*-(дипенилиденациетон)дипалладий (0), 300 мг (0.5 ммоль) ( $\pm$ )-2,2'-*бис*-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин, 490 мг (4.4 ммоль) *трет*-бутоксид калия, 2 мл толуола и 0.3 мл (3 ммоль) фенилиодида (для синтеза ФФТ), либо 1 г (3 ммоль) 4-бром-N,N-дифениланилина (для синтеза ФДФА). Ампулу трижды дегазировали и запаивали, после чего смесь нагревали при 130°C в течение 30 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали и содержимое растворяли в 30 мл хлористого метилена. Смесь помещали в делительную воронку и экстрагировали трижды с водой и один раз с концентрированным раствором хлорида натрия. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и разделяли на хроматографической колонке, элюентом служила смесь гексан : хлористый метилен = 4 : 1, адсорбентом – силикагель марки "ACROS" 0.035 – 0.070 мм. После этого продукт перекристаллизовывали из гексана и получали белые кристаллы, чистоту которых подтверждали методом ВЭЖХ (колонка Kromasil 60 – 5CN 250\*4.6 мм, элюент  $CH_2Cl_2$  : *n*-гексан = 1 : 6, скорость потока 0.7 мл/мин). Выход арильных производных фенотиазина составлял 55–70%. Бифункциональный инициатор этилен-*бис*-(2-бромизобутират) (ББИБ) получали по известной методике [35].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности инициирования полимеризацию ММА проводили с использованием различных бром- и хлорсодержащих инициаторов при мольном отношении реагентов  $[MMA] : [инициатор] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1$  в среде ДМФА в течение 9 ч при объемном отношении растворителя к мономеру 1 : 1 (табл. 1).

Особенностью полимеров, получаемых полимеризацией с переносом атома, является наличие концевых атомов галогена, обуславливающего реиницирование полимеризации. Для определения концевых групп синтезированных полимеров был проведен их анализ методом МАЛДИ

МС. Зарегистрированный масс-спектр ПММА, полученного с использованием ЭБИБ в качестве инициатора, содержит серию сигналов, отстоящих друг от друга на 100 Да, что соответствует молекулярной массе звена метилметакрилата (рис. 1). Абсолютные значения  $m/z$  сигналов в спектре совпадают с теоретически рассчитанными для макрокатионов ПММА с концевыми группами от исходного инициатора. Например, сигнал с  $m/z = 3519.6$  соответствует иону с  $m/z_{теор} = 3518$ :



Аналогичные результаты получены для ПММА, синтезированного с применением других инициаторов, что позволяет говорить о протекании процесса в соответствии с предложенным механизмом.

При использовании в качестве инициатора четыреххлористого углерода полимеризация ММА протекала в неконтролируемом режиме, о чем свидетельствует отличие значений молекулярных масс полученных образцов от теоретически рассчитанных. Этот факт также подтверждается высокими коэффициентами полидисперсности, увеличивающимися с ростом степени превращения ММА. Вероятно, большее значение энергии связи C–Cl по сравнению с C–Br обуславливает низкую эффективность инициирования, что и приводит к потере контроля над процессом. Следовательно, бромсодержащие инициаторы предпочтительнее для полимеризации с переносом атома с использованием ФФТ.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что использование ББИБ, бифункционального инициатора, позволяет достичь высокой конверсии мономера и добиться хорошего контроля молекулярно-массовых характеристик ПММА.

В большинстве работ в исследуемой области описан синтез полимеров с относительно невысокими (порядка  $10^4$ ) значениями молекулярной массы. С целью повышения ММ был использован бифункциональный инициатор. Его выбор связан с сохранением способности цепей к реиницированию даже в случае потери одного из реакционных центров в результате необратимого обрыва, что важно при проведении процесса до высоких конверсий.

При мольном отношении мономер : инициатор = 400 : 1 наблюдается линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени (рис. 2а), что свидетельствует о постоянстве числа активных центров на протяжении всего процесса. Средне-

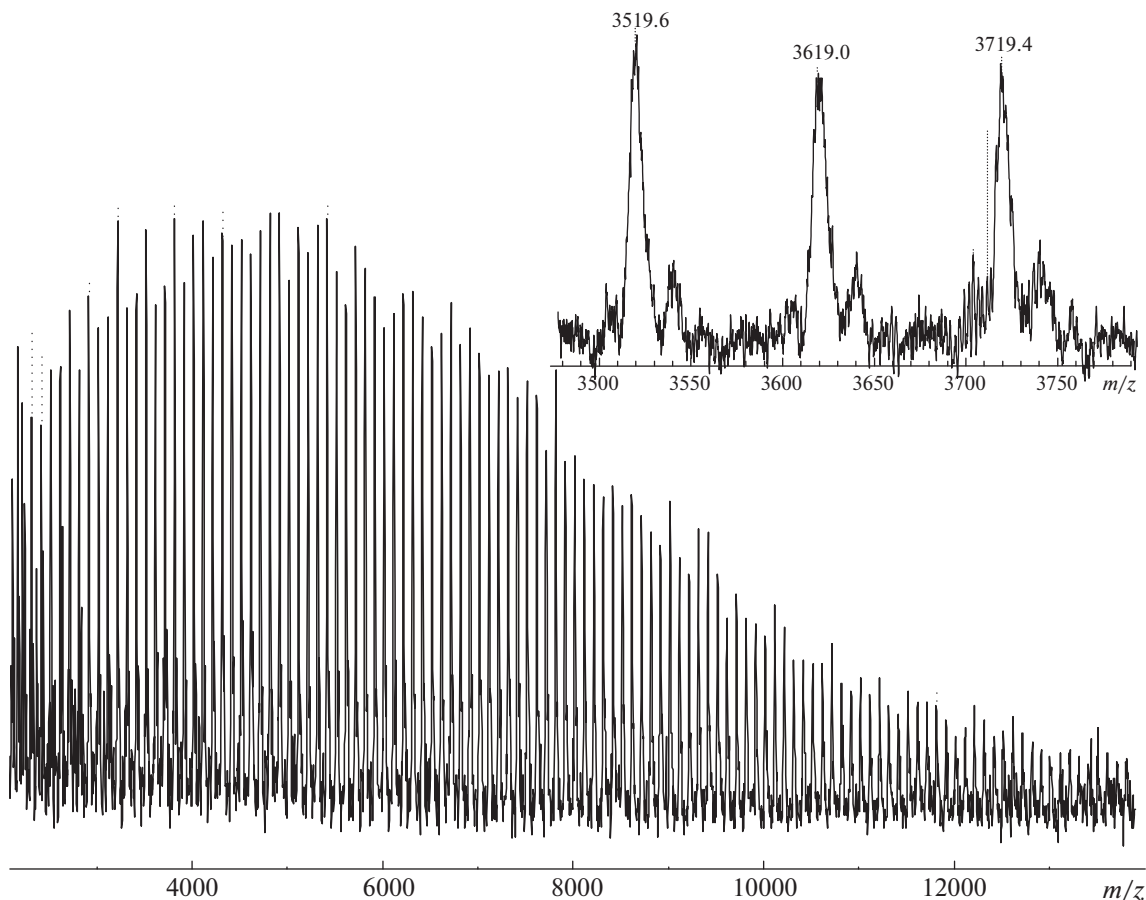


Рис. 1. МАЛДИ масс-спектр ПММА, синтезированный в присутствии ФФТ как фотокатализатора. [ММА] : [ЭБИБ] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1,  $\lambda = 365$  нм.

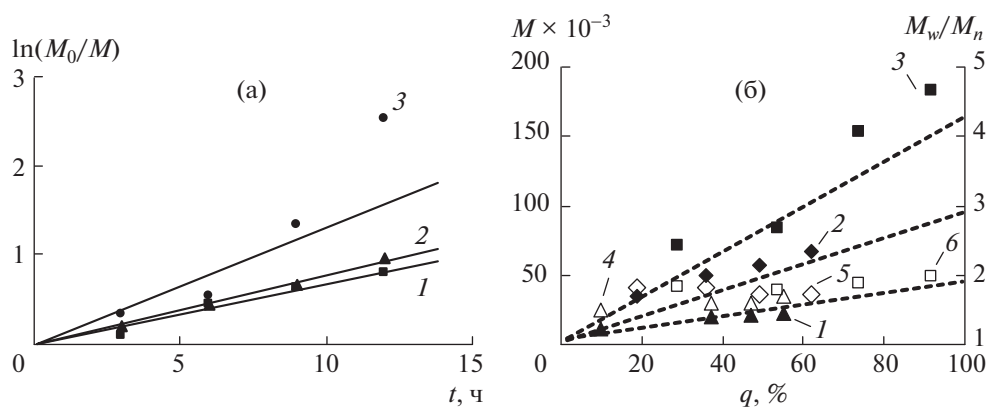
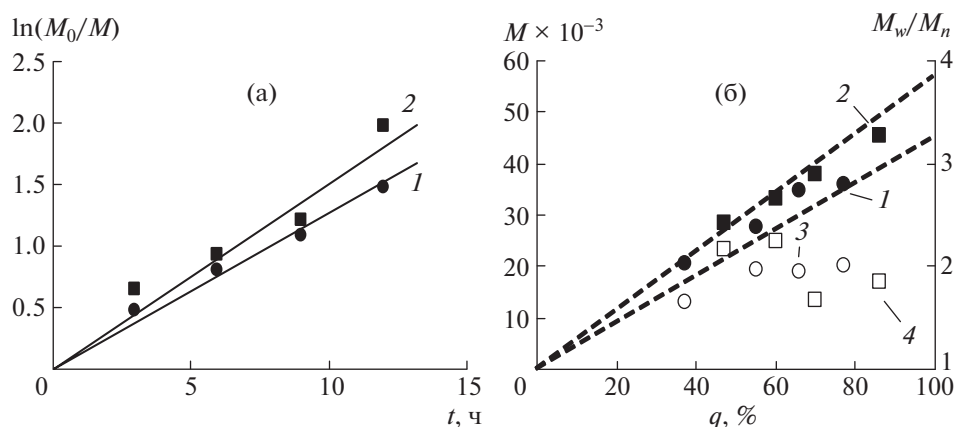


Рис. 2. Кинетические зависимости (а) и зависимости  $M_n$  (1–3) и дисперсности (4–6) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФФТ и ББИБ,  $\lambda = 365$  нм. [ММА] : [ББИБ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4 (1, 4), 800 : 1 : 0.8 (2, 5) и 1600 : 1 : 1.6 (3, 6).

численная молекулярная масса ПММА линейно повышается с ростом степени превращения ММА (рис. 2б). В то же время дисперсность ПММА относительно высокая и слабо изменяется с

увеличением конверсии, что, вероятно связано с протеканием побочных процессов.

При уменьшении количества инициатора относительно мономера до 1 : 1600 величина  $M_n$  на



**Рис. 3.** Кинетические зависимости (а) и зависимости  $M_n$  (1, 2) и дисперсности (3, 4) от конверсии (б) при полимеризации этилметакрилата (1, 3) и ТБМА (2, 4) в присутствии ФФТ и ББИБ,  $\lambda = 365$  нм, [мономер] : [ББИБ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4.

предельных конверсиях достигает  $2 \times 10^5$ . Таким образом, использование ББИБ обеспечивает высокую эффективность инициирования и позволяет осуществлять синтез полимеров с ММ, изменяющимися в широком диапазоне.

Возможность получения полимеров с заданными значениями молекулярной массы особенно важна для синтеза функциональных полимеров на основе этилметакрилата, ТБМА и глицидилметакрилата, сополимеры которых применяются для создания фоторезистивных композиций в микроэлектронике.

Полимеризация этилметакрилата и ТБМА в присутствии ББИБ характеризуется постоянством числа активных центров, на что указывает линейный характер полулогарифмических кинетических зависимостей (рис. 3а). При этом скорость полимеризации ТБМА несколько выше скорости процесса с участием этилметакрилата. Молекулярная масса полученных образцов в обоих случаях линейно возрастает с увеличением конверсии и хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными значениями (рис. 3б). Вместе с тем дисперсность получаемых полимеров достаточно высокая, что не позволяет говорить о хорошей степени контроля над процессом.

**Таблица 2.** Результаты экспериментов по полимеризации ГМА в присутствии ФФТ ([глицидилметакрилат] : [ББИБ] : [ФФТ] = 100 : 1 : 0.1,  $\lambda = 365$  нм)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор} \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
3	58	37.5	32.9	2.1
6	78	47.2	44.3	2.3
9	86	47.0	48.8	2.3
12	99	48.3	56.2	2.5

Полимеризация глицидилметакрилата с использованием ФФТ и ББИБ при отношении [глицидилметакрилат] : [ББИБ] : [ФФТ] = 400 : 1 : 0.4 протекает с более высокой скоростью, чем в случае ММА, этилметакрилата и ТБМА, однако характеризуется более низкой степенью контроля. Это выражается в отсутствии линейной зависимости между  $M_n$  и степенью превращения мономера, а также высокими значениями дисперсности, указывающими на протекание побочных процессов (табл. 2).

Вместе с тем эксперименты по проведению постполимеризации и блок-сополимеризации подтверждают наличие в полимере “живых” цепей. Если макромолекулы содержат на конце цепи атом(-ы) галогена, то их можно использовать в качестве макроинициаторов. В результате постполимеризации ММА в течение 10 ч величина  $M_n$  полимера выросла с  $4.7 \times 10^3$  до  $21.3 \times 10^3$ . Постполимер характеризуется унимодальной кривой ММР, которая смещена в высокомолекулярную область относительно кривой макроинициатора (рис. 4, кривые 1 и 2).

Использование в качестве второго мономера глицидилметакрилата привело к образованию блок-сополимера с молекулярной массой  $13.2 \times 10^3$  (рис. 4, кривая 3). Следует отметить уширение ММР постполимера и блок-сополимера по сравнению с ММР исходного макроинициатора.

Полимеризация ММА в присутствии ФДФА в качестве органического фотокатализатора ранее была успешно проведена в контролируемом режиме с использованием фенил-2-бromo-2-метилпропионата, выполняющего роль инициатора процесса [34], при этом эффективность других инициаторов в системах на основе ФДФА описана не была. В настоящей работе в качестве инициаторов взяли ЭБИБ, ДБММ и БФУ и провели полимеризацию в условиях, аналогичных описан-



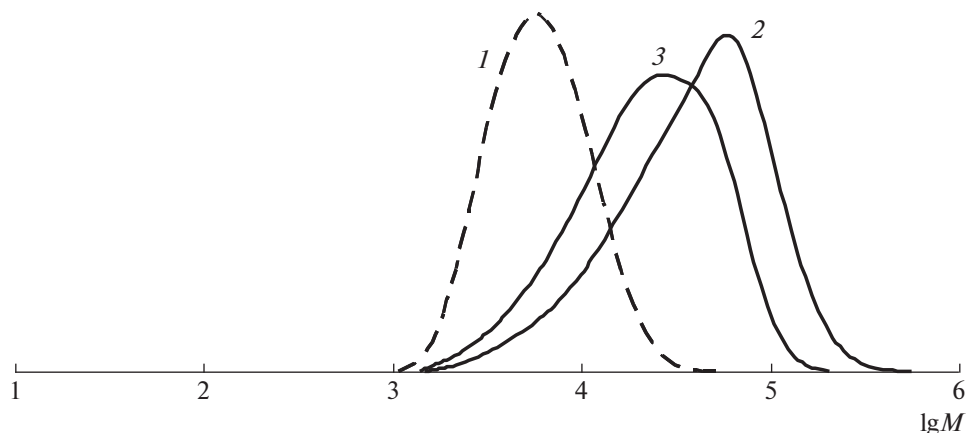


Рис. 4. Кривые ММР макроинициатора (1), постполимера (2); ПММА–блок–ПГМА (3), полученных в присутствии ФДТ и ББИБ.  $M_n \times 10^{-3} = 4.7$  (1), 21.3 (2) и 13.2 (3);  $\bar{D} = 1.43$  (1), 2.4 (2) и 2.2 (3).

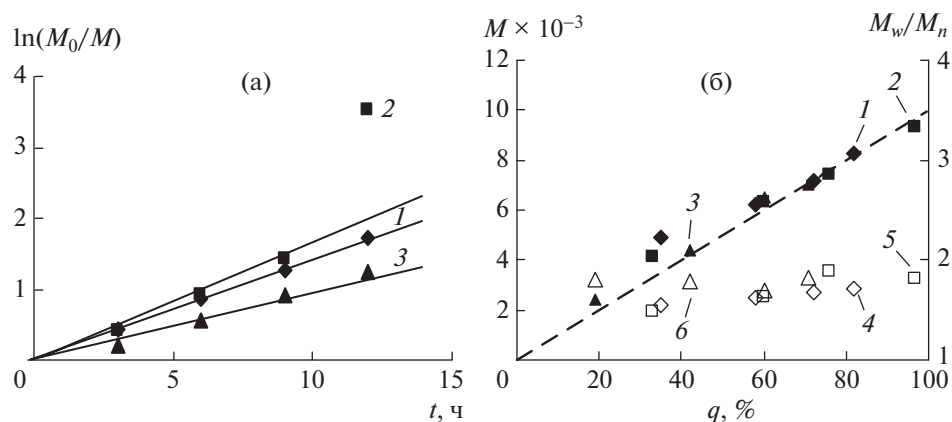


Рис. 5. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярной массы (1–3) и дисперсности (4–6) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФДФА и бромсодержащих инициаторов ЭБИБ (1, 4), ДМББ (2, 5) и БФУ (3, 6),  $\lambda = 365$  нм,  $[MMA] : [инициатор] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1$ .

ным выше для ФДТ. В случае ЭБИБ и БФУ кинетические кривые спрямляются в координатах первого порядка, т.е. постоянство числа активных центров не зависит от природы фотокатализатора (рис. 5а, кривые 1 и 3). Хорошее соответствие экспериментальных значений  $M_n$  полимеров теоретически рассчитанным наблюдается для всех трех инициаторов, что свидетельствует о высокой эффективности инициирования (рис. 5б). Дисперсность ПММА (рис. 5б, кривые 4–6) низкая, что характерно для контролируемых процессов.

В случае ББИБ при соотношении компонентов  $[MMA] : [ББИБ] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1$  полимеризация также протекает в контролируемом режиме (рис. 6). Однако при попытке увеличить  $M_n$  получаемых образцов до  $(3-4) \times 10^4$  образуется полимер с более низкими значениями ММ (табл. 3).

Полимер, синтезированный с участием ФДФА, был использован как макроинициатор постполи-

меризации ММА и блок-сополимеризации с глицидилметакрилатом (рис. 7). Кривые ММР постполимера и блок-сополимера сдвигаются в область высоких ММ по сравнению с исходным макроинициатором, что доказывает наличие в макроинициаторе цепей, содержащих концевые атомы брома. Однако часть макромолекул явля-

Таблица 3. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии ФДФА ( $[MMA] : [ББИБ] : [ФДФА] = 400 : 1 : 0.4$ ,  $\lambda = 365$  нм)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{теор} \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
3	30	10.9	12.0	1.78
6	56	13.4	22.4	1.92
9	70	14.6	28.0	1.91
12	82	16.1	32.8	1.94

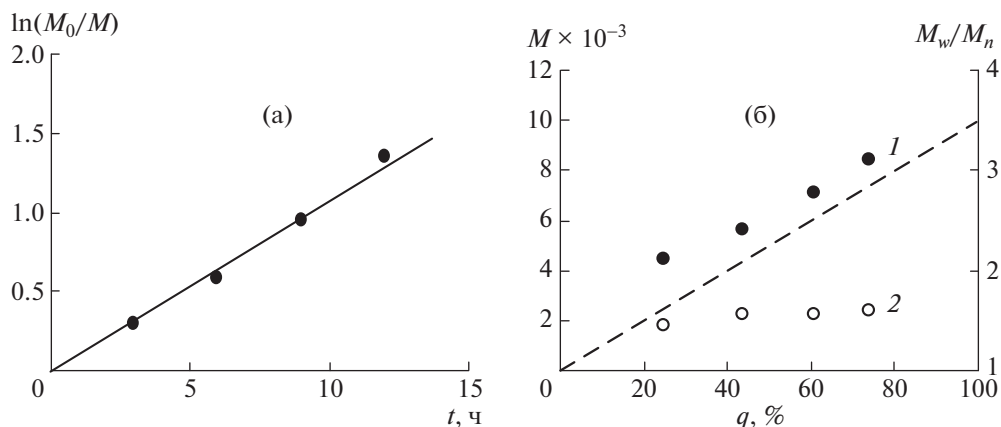


Рис. 6. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярной массы (1) и дисперсности (2) от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии ФДФА и ББИБ,  $\lambda = 365$  нм, [ММА] : [ББИБ] : [ФДФА] = 100 : 1 : 0.1.

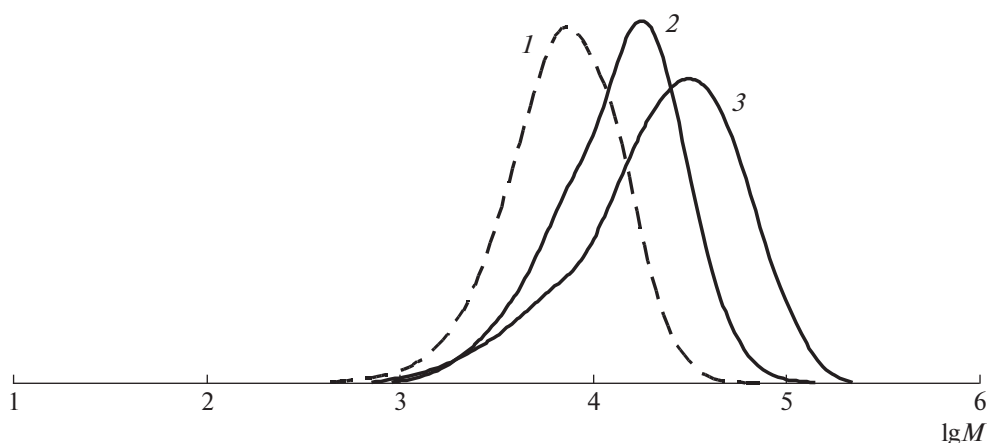


Рис. 7. Кривые ММР до и после проведения постполимеризации макроинициатора (1), постполимера (2) и блок-сополимера с глицидилметакрилатом (3).  $M_n \times 10^{-3} = 5.6$  (1), 9.8 (2) и 12.5 (3);  $D = 1.56$  (1), 1.72 (2) и 2.4 (3).

ются “мертвыми”, в результате ММР полимеров уширяется.

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что ФФТ и ФДФА могут быть использованы в качестве органических катализаторов фотоконтролируемой полимеризации метакрилатов с переносом атома.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что системы на основе ФФТ и ФДФА в сочетании с бромсодержащими инициаторами являются эффективным инструментом получения гомо- и сополимеров на основе различных мономеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в условиях фотополимеризации с переносом атома. Использование бифункционального инициатора ББИБ позволяет добиться получения образцов с высокими значениями молекулярной массы, а

также открывает потенциальные возможности получения триблок-сополимеров и макромолекулярных объектов сложной архитектуры. Полученные результаты представляют интерес в плане синтеза полимеров, используемых в областях, чувствительных к следовым количествам металла.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shigemoto T.* // *J. Phys. Org. Chem.* 1995. V. 8. № 4. P. 306.
2. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
3. *Matyjaszewski K., Spanswick J.* // *Materials Today.* 2005. V. 8. № 3. P. 26.

4. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. // *Progr. Polym. Sci.* 2007. V. 32. № 1. P. 93
5. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 11. P. 4963.
6. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
7. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
8. Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 4015.
9. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 22. P. 7572.
10. Braid N., Buffagni M., Buzzoni V., Ghelfi F., Parenti F., Focarete M.L., Gualandi C., Bedogni E., Bonifaci L., Cavalca G., Ferrando A., Longo A., Morandini I., Pettenuzzo N. // *Macromol. Res.* 2021. V. 29. № 4. P. 280.
11. Borsari M., Braid N., Buffagni M., Ghelfi F., Parenti F., Porcelli N., Serafini G., Isse A.A., Bonifaci L., Cavalca G., Longo A., Morandini I., Pettenuzzo N. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 157. P. 110675.
12. Dadashi-Silab S., Lorandi F., DiTucci M.J., Sun M., Szczepaniak G., Liu T., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 25. P. 9630.
13. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. P. 457.
14. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 3. P. 169.
15. Zimina A.M., Anufriev S.A., Derendyaeva M.A., Knyazeva N.A., Somov N.V., Malysheva Yu.B., Sivaev I.B., Grishin I.D. // *Dokl. Chem.* 2021. V. 498. P. 97.
16. Grishin I.D., Knyazeva N.A., Penkal' A.M. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. № 8. P. 1520.
17. Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu.B., Grishin I.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 946–947. P. 121908.
18. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. // *Catalysis.* 2021. V. 11. № 11. P. 1409.
19. Grishin D.F., Grishin I.D. // *Polymer Science Series C.* 2015. V. 57. № 1. V. 32.
20. Rolland M., Truong N.P., Whitfield R., Anastasaki A. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 459.
21. Chen Z.-H., Ma Y., Wang X.-Y., Sun X.-L., Li J.-F., Zhu B.-H., Tang Y. // *ACS Catalysis.* 2020. V. 10. P. 14127.
22. Yamago S., Nakamura Y. // *Polymer.* 2013. V. 54. № 3. P. 981.
23. Krys P., Matyjaszewski K. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. P. 482.
24. Pintauer T., Gaynor S. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 4. P. 1476.
25. Zaremski M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // *Polymer Science C.* 2021. V. 63. № 2. P. 126.
26. Fors B., Trotta J. // *Synlett.* 2016. V. 27. № 05. P. 702.
27. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P. G., Barton B.E., Read de Alaniz J., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
28. Fors B.P., Hawker C.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 124. № 35. P. 8980.
29. Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. № 2. P. 192.
30. Zaborniak I., Chmielarz P., Wolski K. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 140. P. 110055.
31. Pearson R.M., Lim C.-H., McCarthy B.G., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 35. P. 11399.
32. Lim C.-H., Ryan M.D., McCarthy B.G., Theriot J.C., Sartor S.M., Damrauer N.H., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 139. № 1. P. 348.
33. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., McCarthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // *Macromolecules.* 2021. V. 54. № 10. P. 4507.
34. Tran H.M., Phan L.N.T., Le T.V., Truong T.T., Nguyen T.H., Truong K.T., Nguyen L.T., Phong M.T., Nguyen H.T. // *Polymer Korea.* 2019. V. 43. № 4. P. 496.
35. Zhang C., Ling J., Wang Q. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 22. P. 8739.

УДК 541.64:547.431

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА. РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАННЫМ IN SITU МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2022 г. М. П. Цюрупа<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Давидович<sup>а</sup>, З. К. Блинникова<sup>а</sup>,  
М. М. Ильин<sup>а</sup>, В. А. Даванков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Данное исследование направлено на разработку “one-pot”-метода получения сверхсшитых полистирольных сорбентов. Метод основан на in situ с образованием монохлордиметилового эфира в процессе реакции метилаля с хлорангидридами органических и неорганических кислот, при этом использованного количества хлорангидридов достаточно не только для формирования монохлордиметилового эфира, но и для полного устранения метанола в момент его образования в ходе последующей реакции эфира с полистиролом. В качестве хлорангидридов выступали  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{POCl}_3$ , катализатором служил  $\text{FeCl}_3$ . Хлорангидриды расходуются полностью, они не играют роли сшивающих агентов и не вводят каких-либо функциональных групп. Внутренняя удельная поверхность, поглощение метанола и воды, адсорбция органических веществ из водных растворов на полученных сверхсшитых полимерах не отличаются от таких же характеристик сорбентов, образующихся прямым сшиванием полистирола монохлордиметиловым эфиром.

DOI: 10.31857/S2308113922700206

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхсшитый полистирол является предшественником нового класса полимерных материалов, включающего жесткие трехмерные сетки, полученные традиционными методами полимеризации, поликонденсации и полимер-аналогичных превращений [1]. Такие материалы, как металл-органические сетки (MOF) [2], жесткие рыхлые ковалентно-связанные сетки (COF) [3] и сетчатые полимеры с характеристической микропористостью (PIM) [4] также могут быть отнесены к семейству сверхсшитых полимеров. Образование жесткой однофазной ажурной структуры в сольватирующей среде объединяет перечисленные материалы в один класс. Все члены этого ряда отличаются высокой пористостью. Например, COF на основе трифенилметановых сеток [5] обладают кажущейся внутренней удельной поверхностью  $S_{ap}$  от 400 до 1500 м<sup>2</sup>/г, тогда как содержащий цирконий MOF  $(\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4))$  – BUT-30 демонстрирует впечатляюще большую  $S_{ap}$  – 3940 м<sup>2</sup>/г [6]. К сожалению, значительный адсорбционный потенциал такого рода полимерных материалов едва ли может быть использован в промышленном масштабе. Напротив, еще в по-

следней декаде XX века “Purolite Co.” (Великобритания, США), “Dow Chemical Co.” (США), “Rohm&Haas Co.” (США), а позднее и “Jiangsu Co.” в Китае успешно организовали промышленное производство гранульных, прочных сверхсшитых полистирольных смол.

В то время упомянутые компании слыли первоклассными производителями анионообменных смол. Хорошо известно, что хлорметилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом являются незаменимыми промежуточными продуктами для производства анионообменных смол. Поскольку прямое применение монохлордиметилового эфира для хлорметилирования исходных сополимеров давно было запрещено, все компании использовали (и продолжают по сей день) методы in situ с образованием монохлордиметилового эфира. Конечно, эти методы считаются ноу-хау каждой компании, но некоторые из них все же находятся в открытом доступе.

Примерами безопасных “one-pot”-методов хлорметилирования сополимеров стирола с ДВБ служат некоторые мультикомпонентные смеси метилаля, сульфурилхлорида и хлорсульфоновой кислоты, параформальдегида, метанола, хлорсульфоновой кислоты и воды или смесь метилаля

и хлорсульфоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса (за исключением  $\text{FeCl}_3$ ) [7–9]. Желаемые сверхсшитые смолы получают простым нагреванием хлорметилированного сополимера в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса [8]. Здесь надо отметить, что безопасное хлорметилирование сополимера и последующее самосшивание выделенных гранул выполняются раздельно. Понятно, что такой двухстадийный процесс хлорметилирования–сшивания всегда менее выгоден, чем любой одностадийный (или “one-pot”) метод.

В настоящее время нет достоверной информации о том, был ли реализован какой-либо одностадийный метод производства сверхсшитого полистирола и отражено ли это в научной литературе. В связи с чем разработка безопасного одностадийного метода синтеза НР (от англ. *Hypercrosslinked Polystyrene*), исходя из нетоксичного метилаля с использованием небольшого количества активного и недорогого катализатора  $\text{FeCl}_3$ , представляется важной задачей. В данной работе предложены возможные пути решения этой проблемы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Использовали стирол (99%), перекись бензоила (75%), оксалилхлорид и ацетилхлорид (“Across Organics New Jersey”, США), дивинилбензол (65%, “Merck”, Германия), поливиниловый спирт (Gashinol – GM-14, “Nippon Synthetic”, Япония), дихлорэтан,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$  (квалификация х.ч., “Реахим”, Россия), сополимер стирола с дивинилбензолом PA-100 (“Purilite Co.”, США и Великобритания).

### *Синтез*

**Макропористый сополимер стирола с 7.0 мол. % ДВБ (MP-7)** получали свободнорадикальной полимеризацией сомономеров, используя суспензионный метод. В однолитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, вносили 520 мл воды, 0.87 г GM-14, 17.0 г  $\text{NaCl}$ , 0.10 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , после чего нагревали смесь при  $60^\circ\text{C}$  до полного растворения всех компонентов. Полученный прозрачный раствор охлаждали до  $20\text{--}40^\circ\text{C}$ , а затем в водной фазе суспендировали раствор 75 мл стирола, 11 мл 65%-ного ДВБ, 1.5 г перекиси бензоила и 86 мл изобутанола. Полимеризацию вели при  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 ч при постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры образовавшиеся гранулы промывали горячей водой, ацетоном и избытком дистиллированной воды. Небольшую пор-

цию смоченных водой гранул брали для определения их водопоглощения.

**Гелевый сополимер стирола с 0.5 мол. % ДВБ** также получали суспензионным методом, используя водную фазу того же состава и органическую фазу, включающую 75 мл стирола, 0.72 мл ДВБ и 1.04 г перекиси бензоила. Соотношение объема водной и органической фазы 3 : 1. Температура, время и обработка образующихся гранул идентичны упомянутым выше условиям.

**Сверхсшитые полистирольные смолы** получали следующими способами.

Двухстадийный процесс (способ 1). В стамиллитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, капельной воронкой и магнитной мешалкой, вносили 8 мл (91.7 ммоль) метилаля и 60 мг  $\text{FeCl}_3$ . Затем при перемешивании прикапывали 6.52 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида таким образом, чтобы температура не превышала  $40^\circ\text{C}$ . По окончании смешения образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при комнатной температуре не менее 3 ч. Далее раствор выливали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и мешалкой. В этой колбе уже содержалось 7 г (67.3 ммоль) гранульного макропористого PA-100 (или MP-7), предварительно набухшего в 35 мл дихлорэтана, 4 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида и необходимое количество  $\text{FeCl}_3$  (табл. 1). Смесь нагревали при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 10–12 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции гранулы отфильтровывали, промывали ацетоном, разбавленной соляной кислотой и избытком воды. Небольшую порцию смоченных водой гранул отбирали для определения их водопоглощения. Гранулы сушили в шкафу при  $100^\circ\text{C}$ . Реакцию с участием  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{POCl}_3$  проводили таким же образом (табл. 1).

Одностадийный процесс (способ 2а). В пятидесятимиллитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, термометром, капельной воронкой и магнитной мешалкой, вносили 3.5 г (33.65 ммоль) макропористого сополимера стирола с 7% ДВБ, 4 мл (45.8 ммоль) метилаля, 17 мл ДХ и 60 мг  $\text{FeCl}_3$ . Смесь оставляли на 2 ч при комнатной температуре для полного набухания сополимера. Затем по каплям добавляли 4 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида таким образом, чтобы температура не превышала  $40^\circ\text{C}$ , после чего вносили 1.8 г (11.1 ммоль)  $\text{FeCl}_3$ . Нагревали смесь при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. После завершения реакции гранулы отфильтровывали и обрабатывали так же, как и в случае двухстадийного процесса.

**Таблица 1.** Синтез и свойства сверхсшитых сеток, полученных в присутствии различных хлорангидридов

Обозначение	Способ	Исходный полимер	Хлорангидрид		FeCl <sub>3</sub> *, моль/моль метилала	S <sub>ар</sub> , м <sup>2</sup> /г	Поглощение растворителей	
			тип	моль/моль метилала			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
TD-6	2б	РА-100	SOCl <sub>2</sub>	1	0.25	480	1.21	0.97
TD-9	1	РА-100	SOCl <sub>2</sub>	1	0.25	530	1.35	1.11
TD-13	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.22	900	1.22	1.0
TD-17	1	MP-7	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.12	1000	0.72	0.50
TD-20	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.095	745	1.15	0.94
TD-19	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.064	560	1.19	0.90
TD-18	1	MP-7	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	0.12	1000	0.72	0.50
TD-16	1	MP-7	POCl <sub>3</sub>	0.66	0.25	1300	0.75	0.39

\*Общее количество катализатора, включающее малую порцию, использованную для синтеза МХДЭ, и большую порцию, использованную для синтеза НР.

“One-pot”-метод (способ 2б). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и мешалкой, вносили 3.0 г (28.8 ммоль) гранул гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ, 2.19 г (28.8 ммоль) метилала, 3.66 г (28.8 ммоль) оксалилхлорида и 25 мл ДХ. Смесь выдерживали в течение ночного времени суток при комнатной температуре для полного набухания сополимера. Затем смесь охлаждали до 5–10°C, после чего при перемешивании медленно добавляли 0.047 г (0.29 ммоль) безводного FeCl<sub>3</sub>. Далее смесь перемешивали при температуре 80°C в течение 10 ч. После завершения реакции гранулы отфильтровывали и обрабатывали так же, как и в случае двухстадийного процесса.

#### Измерения

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность S<sub>ар</sub> определяли методом тепловой десорбции аргона, используя одноточечный метод БЭТ.

Адсорбцию органических соединений из водного раствора осуществляли следующим образом. Сухой полимер в количестве 0.125 г смачивали 0.3 мл метанола и добавляли 10 мл раствора тестируемого аналита с концентрацией 0.05 г/л. Далее раствор встряхивали в течение 3 ч при температуре 23–24°C. Затем супернатант отделяли и концентрацию аналита определяли спектрофотометрическим методом. Степень экстракции аналита рассчитывали, как  $C_e/C_0 \times 100\%$ , где C<sub>0</sub> и C<sub>e</sub> – концентрация аналита до и после контакта с полимером.

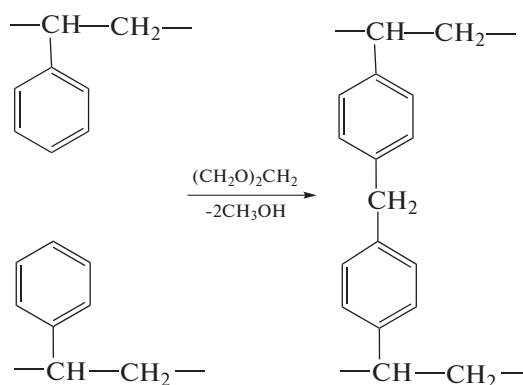
Измерение поглощения растворителя было описано в работе [10].

ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-фурье-

спектрометре “Vertex-70v” (“Bruker”), разрешение 4 см<sup>-1</sup> с использованием программного обеспечения “Omnics”.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 1983 году мы предложили использовать метилал в качестве сшивающего агента для получения сверхсшитого полистирола [11]. Показано, что метилал легко реагирует с полистиролом в присутствии SnCl<sub>4</sub>, соединяя два фенила полистирольных цепей метиленовой группой, формируя тем самым между кольцами длинные жесткие мостики дифенилметанового типа [1]:



При этом одна молекула метилала продуцирует две молекулы метанола. Как известно, последний образует комплексы с кислотами Льюиса, понижая их каталитическую активность. По этой причине необходимо было использовать два моля SnCl<sub>4</sub> на один моль метилала для того, чтобы получить сетки, структура и набухание которых идентичны сеткам, сшитым монохлордиметиловым эфиром [1]. Менее дорогой и более активный FeCl<sub>3</sub> оказался непригодным для катализа сшивания сополимера стирола и ДВБ метилалем. Дей-

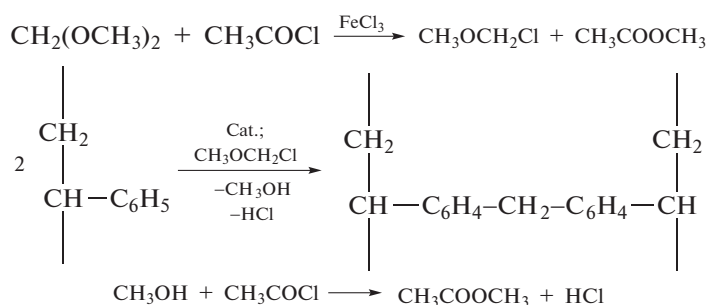
Таблица 2. Одностадийный синтез сверхсшитого полистирола

Обозначение	Способ	Исходный полимер	Хлорангидрид		FeCl <sub>3</sub> , моль/моль метилала	S <sub>ар</sub> , м <sup>2</sup> /г	Поглощение воды, мл/г
			тип	моль/моль метилала			
TD-22	2а	РА-100	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.24	1000	–
TD-28	2а	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.25	850	0.97
ОХ-8	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.10	800	0.55
ОХ-7	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.01	700	0.58
ОХ-12	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.005	0	–
ОХ-11	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0	0	0.14

ствительно, если использовать один моль FeCl<sub>3</sub> на моль метилала, то все гранулы сополимера превращаются в пастообразную массу, хотя несколько целых гранул, выделенных из реакционной смеси, имели большую поверхность 700–1000 м<sup>2</sup>/г. Если же количество катализатора понизить до ~0.3 моля, то поверхность уменьшается до 100 м<sup>2</sup>/г, к тому же многие гранулы все равно оказываются разрушенными [12].

Таким образом, применение метилала для прямого сшивания сополимера стирола с ДВБ в присутствии FeCl<sub>3</sub> невозможно. Однако публикация М. Berliner и сотрудников [13] наводит на мысль, что возможно осуществить синтез НР, исходя из метилала с использованием FeCl<sub>3</sub> в качестве катализатора. Авторы описали предвари-

тельный простой метод получения МХДЭ при реакции метилала с хлорангидридом, например, ацетилхлоридом, катализируемой небольшим количеством ZnBr<sub>2</sub>. Возникла очень привлекательная идея использовать *in situ* синтез МХДЭ в сочетании с дальнейшим обычным получением НР. При этом, чтобы избежать выделения метанола, отравляющего FeCl<sub>3</sub>, было решено применять хлорангидрид в количестве, которое могло бы быть достаточным как для получения МХДЭ из метилала, так и для устранения метанола в момент его образования на стадии хлорметилирования стирольных звеньев. Приведенная ниже схема поясняет основной химический принцип, предложенный для синтеза сверхсшитого полистирола:



В этой работе были опробованы пять хлорангидридов органических и неорганических кислот (табл. 1 и 2). Серия экспериментов TD выполнена с использованием 1.36 моля метилала на стирольное звено, тогда как полимеры, помеченные как ОХ, были получены при равномольном соотношении метилала и полистирола. Два макропористых полимера РА-100 и МР-7 служили исходными материалами. Оба исходных полимера имели внутреннюю поверхность 50 м<sup>2</sup>/г, но разный объем пор – 0.82 и 0.60 мл/г соответственно (измеренный по поглощению воды и метанола). Кроме того, набухание обоих полимеров в толуоле было также различно – 1.87 и 1.54 мл/г для РА-100 и МР-7 соответственно.

Для начала двумя путями была оценена целесообразность применения тионилхлорида. В “one-pot”-эксперименте (табл. 1, образец TD-6) все компоненты реакции (набухший в ДХ макропористый сополимер, метилал, SOCl<sub>2</sub> и катализатор) смешивались и нагревались (способ 2б). Когда использовался двухступенчатый процесс (способ 1), сначала был получен МХДЭ путем взаимодействия метилала с половинной порцией SOCl<sub>2</sub> в присутствии малого количества FeCl<sub>3</sub> и только потом образовавшийся прозрачный раствор был добавлен к смеси набухшего сополимера, оставшейся порции SOCl<sub>2</sub> и основной порции катализатора (образец TD-9). Оказалось, что порядок смешения компонентов реакции не влияет

на поверхность пор образующихся материалов, она составляет величину порядка  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ . По нашему мнению, основная причина относительно малой  $S_{ap}$  заключается в протекании окислительно-восстановительной реакции, превращающей  $\text{FeCl}_3$  черного цвета в  $\text{FeSO}_4$  светло-зеленоватого. Также обнаружено, что образец TD-6 содержит 4% серы. С одной стороны, наличие гетероатома в полимерном продукте может быть связано с участием  $\text{SOCl}_2$  в побочной реакции в качестве бифункционального сшивающего агента. Действительно, нагревание при  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  тест-раствора, состоящего из ДХ, линейного полистирола,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , через 2 ч приводит к образованию нерастворимого геля. С другой стороны, тионилхлорид, будучи подсоединенным к полистиролу одной функциональной группой Cl, может в конце концов образовать группу  $\text{HSO}_3$  после гидролиза и окисления. Чтобы проверить это предположение, был применен простой качественный тест с водным раствором NaCl. При контакте с TD-6 этот раствор продемонстрировал сильно-кислую реакцию, подтвердив тем самым присутствие катионообменных групп в этом образце. В целом, пара  $\text{SOCl}_2 + \text{FeCl}_3$  не подходит в качестве комбинации для достижения цели данного исследования. Тем не менее, несмотря на все побочные реакции, удалось получить сверхсшитые TD-6 и TD-9 материалы, которые поглощают метанол и воду (табл. 1) в количестве, превышающем объем пор исходного сухого полимера  $0.82 \text{ мл/г}$ .

Ацетилхлорид ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) является монофункциональным соединением, поэтому использовались два его моля на один моль метилала (один моль нужен для образования МХДЭ и один моль для последующего удаления метанола из реакции сшивания). Использование  $0.25\text{--}0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$  привело к получению сверхсшитых полистирольных смол с  $S_{ap} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . При дальнейшем понижении количества катализатора с  $0.120$  до  $0.064$  моля поверхность уменьшается, но все же остается высокой,  $650 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 1, образец TD-19). При этом поглощение воды и метанола последним образцом практически идентично сеткам с  $S_{ap} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . В добавление, набухание TD-17 (табл. 1) заметно ниже набухания других образцов, полученных с ацетилхлоридом. По-видимому, это вызвано меньшим набуханием в ДХ исходного МР-7 по сравнению с набуханием РА-100.

Примечательно, что в описанных условиях ацетилхлорид не ацилирует полистирольные цепи. Действительно, в ИК-спектрах TD-13 и TD-17 отсутствует полоса  $1468 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к связи Ph-CO в спектре ацетофенона. Вместе с тем в спектрах обоих образцов НР присутствует интенсивная характеристическая полоса  $1702 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающая принадлежность образцов TD-13

и TD-17 к семейству сверхсшитых полистирольных смол (в ИК-спектре ацетофенона этой полосы не наблюдается).

Единственным недостатком  $\text{CH}_3\text{COCl}$  можно назвать низкую температуру кипения побочного продукта метилацетата ( $60^\circ\text{C}$ ), что затрудняет быстрое достижение желаемой температуры ( $80^\circ\text{C}$ ).

Сшивание полистирола, используя  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$ , тоже позволяет получить смолу НР (табл. 1, образец TD-18);  $S_{ap}$  достигает  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а поглощение воды и метанола такое же, как и у образца TD-17, полученного сшиванием МР-7 с участием  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и  $0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$ . Важно, что конечный продукт содержит только 0.5% серы и дает очень слабую реакцию с водным раствором NaCl. Следовательно, ни побочная реакция сшивания сополимера  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , ни введение каких-либо кислых функциональных групп не осложняют синтез НР в присутствии пары компонентов реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ .

Когда используют  $\text{POCl}_3$ , реакция протекает активно, причем образующийся сверхсшитый материал имеет большую поверхность  $1300 \text{ м}^2/\text{г}$  и менее выраженную способность набухать в метаноле и воде по сравнению с полимерами, полученными в присутствии тионилхлорида (табл. 1). Здесь важно, что  $\text{POCl}_3$  не реагирует как сшивающий агент, поскольку полимер TD-16 совсем не содержит фосфора.

Несколько экспериментов были выполнены с применением оксалилхлорида для связывания метанола (табл. 2). Сшивание макропористого сополимера РА-100 действием  $(\text{COCl})_2$  или  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и  $0.25$  моля  $\text{FeCl}_3$  на один моль метилала приводит к образованию типичных полимеров НР с кажущейся поверхностью  $1000$  и  $850 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Сверхсшитый полистирольный продукт ОХ-8 на основе гелевого сополимера с 0.5% ДВБ, полученный в присутствии  $0.1$  моля катализатора, также имеет  $S_{ap} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$  и хорошее водопоглощение  $0.65 \text{ мл/г}$ . Понижение количества катализатора в 10 раз способствует уменьшению поверхности только до  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако применение столь малого количества катализатора как  $0.05$  моля, влечет за собой сильное понижение скорости химической реакции, конечная сетка становится плотной и недоступной атомам аргона, и  $S_{ap} = 0$ . Сшивание GP-0.5 метилалем и оксалилхлоридом, но без катализатора, протекает в очень малой степени и продукт ОХ-11 показывает  $S_{ap} = 0$ , тем не менее он способен поглотить  $0.14 \text{ мл/г}$  воды.

Анализ продукта холостого эксперимента, выполненного без метилала, позволяет сделать вывод, что  $(\text{COCl})_2$  не выступает в роли сшивающего агента и не присоединяется к сетке исходного сополимера только одной функциональной группой. Отсутствие полосы Ph-CO в ИК-спектре

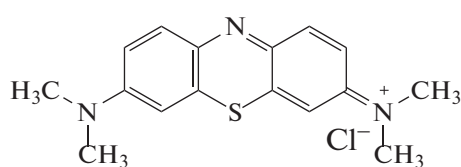


**Таблица 3.** Степень экстракции синтетических органических красителей сверхшитыми полистирольными сетками

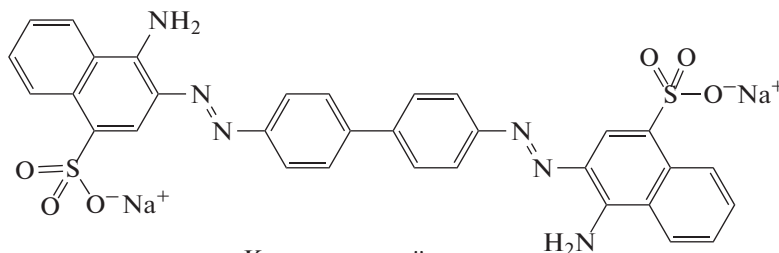
Обозначение	Метиленовый голубой ( $M = 320$ )	Конго красный ( $M = 697$ )	Ксиленовый оранжевый ( $M = 761$ )
ОХ-8	100	35.8	95.4
ОХ-7	100	24.7	94.3
ОХ-12	46.5	3.91	72.8
ОХ-11	19.6	1.42	0.6

этого продукта и кислой реакции при его контакте с водным раствором ацетата натрия надежно подтверждают оба наблюдения. Стоит отметить, что нагревание холостой смеси (без метилала) при 70–80°C сопровождается выделением хлористого водорода, что, по-видимому, вызвано разложением оксалилхлорида в присутствии  $FeCl_3$ .

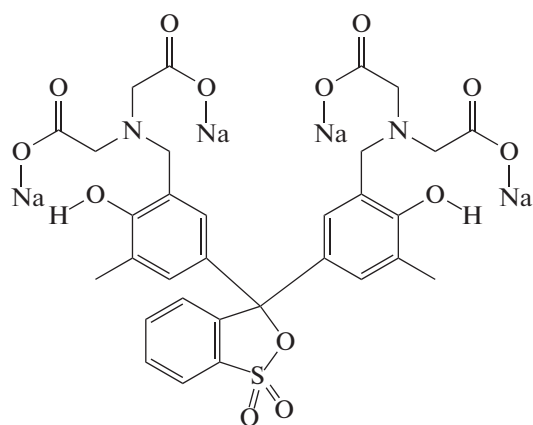
Большая серия сорбционных экспериментов показала, что сорбенты ОХ-7, ОХ-8 и ОХ-12 (табл. 3) великолепно поглощают (из водных растворов в выбранных условиях) малые молекулы синтетического органического красителя Метиленового голубого. Два других красителя – Конго красный и Ксиленовый оранжевый – имеют сходную молярную массу, но различную пространственную структуру:



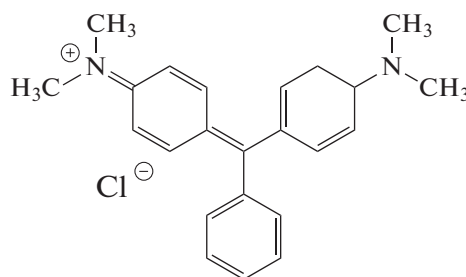
Метиленовый голубой



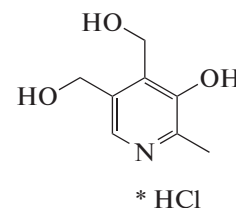
Конго красный



Ксиленовый оранжевый



Малахитовый зеленый



Пиридоксин

Компактная структура Ксиленового оранжевого облегчает диффузию этих молекул в пористые проницаемые гранулы сверхшитых полимеров, поэтому смолы ОХ и способны адсорбировать 70–95% этого красителя. Напротив, жесткая вытянутая структура молекул Конго красного препятствует их проникновению, вследствие чего степень извлечения красителя не превышает 30% (ОХ-11, полученный без катализатора, не поглощает эти красители; табл. 3).

Образцы НР серии ТД очень хорошо адсорбируют такие органические вещества, как токсичный фенол, гербицид (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, витамин В6, Метиленовый голубой, Малахитовый зеленый, но при этом только 10–15% белка Цитохром С, моделирующего средние молекулы плазмы крови (табл. 4). Несколько меньшая адсорбция гербицида и двух красителей образцом ТД-16, полученным в присутствии  $POCl_3$ ,

**Таблица 4.** Степень экстракции органических соединений (процент от исходной концентрации) сверхсшитыми полистирольными сетками

Обозначение	Фенол ( $M = 88$ )	(1,4-Дихлор- фенокси)уксу- сная кислота	Малахитовый зеленый ( $M = 376$ )	Метиленовый голубой ( $M = 320$ )	$V_6^*$ ( $M = 206$ )	Цитохром С ( $M = 12 \times 10^3$ )
TD-13	99.7	92.1	94.1	99.7	78.5	44.4
TD-17	98.9	58.9	94.5	98.9	83.1	10.8
TD-20	99.8	96.9	73.3	98.0	94.6	15.2
TD-19	99.7	94.6	99.9	98.1	94.9	30.4
TD-18	99.6	86.6	99.9	99.5	94.2	12.6
TD-16	99.3	81.1	62.3	75.6	93.4	13.4

Примечание. TD-17, TD-18, TD-16 получены на основе МР-7. \* $V_6$  – пиридоксин хлоргидрат.

вызвана, скорее всего, его меньшим водопоглощением.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщая результаты настоящей работы, можно прийти к заключению, что  $SO_2Cl_2$  в комбинации с  $FeCl_3$ , а также  $CH_3COCl$ ,  $(COCl)_2$  и  $POCl_3$  применимы как для *in situ* с образованием монохлордиметилового эфира, так и для устранения метанола в момент его появления в ходе последующей реакции эфира с сополимером стирола с ДВБ. Среди указанных хлорангидридов сульфурилхлорид, в принципе, мог бы играть роль дополнительного сшивающего агента. Однако наиболее вероятно, что в ходе НР-получения  $SO_2Cl_2$  быстрее действует при связывании метанола, чем сшивающий агент, так как образующийся полимер НР содержит только незначительные следы серы. Два хлорангидрида  $CH_3COCl$  и  $(COCl)_2$  не ацилируют полистирольные цепи в присутствии  $FeCl_3$ ;  $POCl_3$  также только удаляет метанол. Важно отметить, что ДХ после реакции содержит лишь сотую долю процента непрореагировавшего МХДЭ. К сожалению, пара  $SOCl_2 + FeCl_3$  оказалась непригодной для получения НР-смол, поскольку образование сверхсшитого материала осложняется многими побочными реакциями, главным образом окислительно-восстановительной, превращающей активный  $FeCl_3$  в неактивный  $FeSO_4$ .

Работа показала, что  $S_{ap}$  полимеров, полученных в присутствии устранителя метанола, не зависит ни от типа использованного хлорангидрида, ни от структурных параметров исходного макропористого сополимера. Вместе с тем внутренняя поверхность материалов НР заметно уменьшается с понижением порции катализатора. Интересно, изменение количества катализатора (от 0.25 до 0.06 моля на моль метанола) не влияет на поглощение продуктами воды и метанола. Эта характеристика зависит только от параметров пористой структуры исходных сополимеров.

В целом, величина внутренней удельной поверхности, поглощение метанола и воды и адсорбционные свойства сверхсшитых полистиролов, полученных в данной работе, не отличаются от этих характеристик материалов НР, синтезированных прямым сшиванием тех же макропористых сополимеров МХДЭ в присутствии хлорангидридов или без них.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Comprehensive Analytical Chemistry*. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
2. Cousin-Saint-Remi J., Van der Perre S., Segato T., Delp-lancke M.-P., Goderis S., Herman Terryn H., Baron G., Denayer J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 13694.
3. Thomas A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 45. P. 8328.
4. Jeromenok J., Weber J. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 12982.
5. Di Zhang, Liming Tao, Qihua Wang, Tingmei Wang // *Polymer*. 2016. V. 82. P. 114.
6. Lv X.-L., Tong M., Hong H., Wang B., Gan L., Yang Q., Zhong C., Li J.R. // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 223. P. 104.
7. Corte H., Netz O., Heller H. Pat. 3425990A USA. 1972.
8. Burnett L., Rohanna J.C., Rosenberg S., Schultz A.K., de Alaniz J.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 54. P. 1955.
9. Galeazzi L. Pat. 1037642 CA. 1973.
10. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu. // *Polymer Science A*. 2021. V. 63. № 3. P. 260.
11. Tsyurupa M.P., Davankov V.A., Lyustgarten E.I., Pashkov A.B., Belchich L.A. Pat. 948110 SU. 1983.
12. Popov A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
13. Berliner M., Belecki K., Paquette W.D. // *Organic Syntheses*. 2007. V. 84. P. 102.

УДК 541(515+64+86):547.39

## НЕОБЫЧНАЯ РОЛЬ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

© 2022 г. Р. В. Томс<sup>а</sup>, С. С. Медведева<sup>а</sup>, А. Ю. Гервальд<sup>а</sup>, Н. И. Прокопов<sup>а</sup>,  
А. В. Плуталова<sup>б</sup>, В. Г. Куличихин<sup>с</sup>, Е. В. Черникова<sup>б,с,\*</sup>

<sup>а</sup> МИРЭА – Российский технологический университет Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова

119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

<sup>б</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Россия

<sup>с</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: chernikova\_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Впервые осуществлена радикальная полимеризация акрилонитрила в присутствии N-метилморфолин-N-оксида. Показано, что N-метилморфолин-N-оксид приводит к понижению молекулярной массы полимера и вызывает его частичную циклизацию. Эти закономерности сохраняются как при одновременной загрузке N-метилморфолин-N-оксида в полимеризацию с мономером и инициатором, так и при его добавлении на высоких конверсиях мономера. При введении N-метилморфолин-N-оксида в полиакрилонитрил циклизация нитрильных звеньев происходит в две стадии: низкотемпературная, вызванная иницированием N-метилморфолин-N-оксидом, и высокотемпературная, характерная для чистого полиакрилонитрила. Соотношение этих процессов регулируется содержанием N-метилморфолин-N-оксида.

DOI: 10.31857/S2308113922700176

### ВВЕДЕНИЕ

N-метилморфолин-N-оксид (ММО) находит широкое применение в двух областях – в органическом синтезе и для растворения целлюлозы с последующим получением волокон [1–7]. Это обусловлено высокой полярностью связи  $N^+-O^-$ , для которой характерна повышенная электронная плотность на атоме кислорода, являющимся нуклеофильным центром, и гидрофильностью данного соединения. В результате ММО легко растворяется в воде и может образовывать водородные связи. Кроме того, связь N–O лабильная и легко разрывается под действием подходящих реагентов [1].

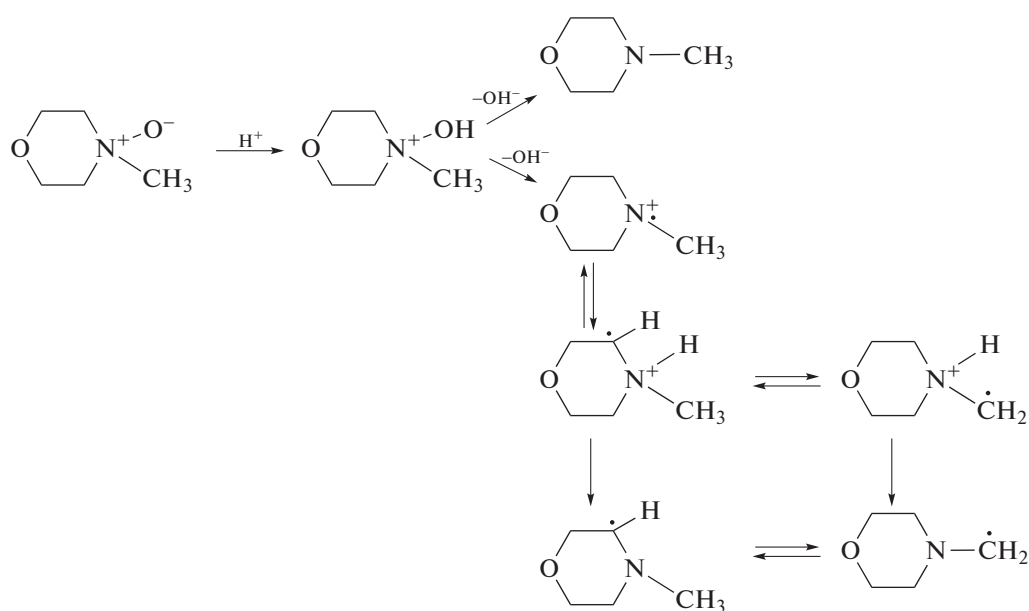
ММО существует в двух формах – безводной и в виде гидратов. В первом случае ММО является термически нестабильным, он характеризуется высокой температурой плавления (182°C) и высокой растворяющей способностью. ММО образует следующие типы гидратов: моногидрат с массовым содержанием воды 13.3%, 2.5 гидрат с 28 мас. % воды и серию сесквигидратов с более низкими температурами плавления, которые часто используются на практике [2].

ММО способен растворять некоторые полиэферы и полиамиды, образуя с ними концентрированные растворы [8, 9], пригодные для формирования волокон. Однако гомополимер акрилонитрила (АН) обладает низкой растворимостью в ММО [10]. В отличие от него сополимеры АН с малым содержанием сомономеров с карбоксильными группами (1–2 мол. %) легко образуют высококонцентрированные растворы с ММО [11]. Причина этого различия заключается в образовании комплекса между карбоксильной группой сополимера и группой  $N \rightarrow O$  растворителя в процессе твердофазной активации смеси полимера и ММО. Продолжительное нагревание (1–3 ч) концентрированного раствора сополимера АН и акриловой кислоты в ММО при 125°C приводит к трансформации химической структуры сополимера, связанной с формированием системы сопряженных связей  $-C=N-C=N-$ . Стоит заметить, что в сополимерах АН и акриловой кислоты процессы внутримолекулярной циклизации в отсутствие ММО становятся заметными при существенно более высоких температурах [12, 13]. Следовательно, ММО активирует низкотемпературную циклизацию нитрильных групп.

Таким образом, ММО, по-видимому, можно рассматривать в качестве перспективного растворителя для получения прекурсора на основе (со)полимеров АН. Однако растворение готового полимера в ММО, как оказалось, зависит от его химического состава. В этой связи можно использовать другой подход – провести синтез ПАН непосредственно в ММО. Если найти условия, в которых гомополимер не выделяется в отдельную фазу, то мы получим прядильный раствор непосредственно по окончании синтеза.

Применение ММО в качестве растворителя при проведении полимеризации в литературе не описано. Однако известно, что при его использовании в органическом синтезе или для растворе-

ния целлюлозы часто наблюдается побочное образование N-метилморфолина, морфолина и формальдегида [1, 14–16]. Сведения о кинетике и механизме деградации ММО весьма противоречивы. Данную реакцию могут вызывать соединения железа (II), следы кислот, оснований или воды и другие примеси [17]. Напротив, если кислота, основание или вода добавлены в заметных количествах, то деградация ММО практически не наблюдается. При нагревании ММО его деструкция в отсутствие примесей происходит с заметной скоростью лишь при температурах выше 180°C. Реакция может протекать через промежуточное образование катионов, катион-радикалов и радикалов [1]:



Кроме того, при облучении или нагревании ММО или раствора целлюлозы в ММО при 90–110°C методом ЭПР фиксируется образование нитроксильных радикалов разного строения, включая бирадикалы, образующиеся за счет замыкания цикла [18–20].

Становится понятным, что поведение ММО в зависимости от условий применения может изменяться в широких пределах, и предсказать его роль в полимеризации априори невозможно.

В настоящей работе впервые осуществлена радикальная полимеризация АН в присутствии ММО, изучено влияние концентрации ММО, способа его введения в реакцию на характеристики образующегося полимера, а также исследовано термическое поведение пленок ПАН, содержащих разное количество ММО.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (АН, 99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. ДАК

перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при  $-3^{\circ}\text{C}$ . Моногидрат 4-метилморфолин N-оксида ( $T_{\text{пл}} = 76^{\circ}\text{C}$ ) фирмы “Shanghai Dermo Medical Tech. Co” применяли без дополнительной очистки. ДМСО (99%) и ДМФА (ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед использованием перегоняли.

Полимеризацию АН проводили в круглодонной колбе объемом 50 мл. В колбу помещали ДАК ( $10^{-2}$  моль/л), затем добавляли необходимое количество ММО и АН в различных массовых соотношениях. Колбу продували аргоном (99.99%) в течение 10 мин, устанавливали обратный холодильник и погружали в баню, разогретую до 60 или 80°C. Температуру поддерживали с точностью до  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . В течение синтеза через заданное время отбирали пробы для определения конверсии гравиметрическим методом и анализа продукта. Реакционную смесь высаживали в избыток дистиллированной воды, промывали и сушили до постоянной массы.

Во второй серии экспериментов полимеризацию АН (20 мас. %) проводили при 80°C в растворе ДМСО при концентрации ДАК  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Через 1,5 ч после начала полимеризации в реакционную смесь вводили ММО в количестве 20 мас. % в расчете на исходный мономер и продолжали синтез. В ходе полимеризации до и после добавления ММО отбирали пробы для выделения и анализа продукта.

Для изучения влияния ММО на термическое поведение ПАН формировали пленки, растворяя ПАН, синтезированный в отсутствие ММО, в ДМСО (15%-ный раствор). В раствор помещали рассчитанное количество ММО (от 5 до 40 мас. % на смесь ПАН–ММО), наносили готовый раствор на стекло и сушили в сушильном шкафу под вакуумом при температуре 80°C до полного испарения ДМСО. По окончании процесса получали пленки размером  $50 \times 50$  мм и толщиной 100–200 мкм, которые отделяли от стекла и анализировали методами ИК-НПВО-спектроскопии и ДСК.

Молекулярно-массовые характеристики ПАН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “Polymer Labs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0,1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5  $\mu$ m MIXED C ( $M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$ ). Средние ММ и ММР рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для ПАН, используя коэффициенты уравнения Марка–Куна–Хаувинка ( $K_{\text{ПАН}} = 39,4 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,75$ ,  $K_{\text{ПММА}} = 17,7 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,62$  [21]).

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании полимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch DSC 204” фирмы “Netzsch” (Германия) в атмосфере осушенного аргона при скорости потока 50 мл/мин в интервале 30–500°C со скоростью нагревания 10 град/мин. Для проведения измерений брали образцы массой от 4 до 8 мг и помещали в стандартный алюминиевый тигель. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Химическую структуру полимеров изучали методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье-спектрометра “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “Perkin Elmer” в области 4000–600  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,5  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре в режиме НПВО (кристалл алмаз).

Для изучения изменений, происходящих в структуре макромолекул при изотермической выдержке, вначале образец помещали в ячейку ДСК “Netzsch DSC 204” фирмы “Netzsch” в инертной атмосфере и выдерживали при фиксированной температуре в течение заданного времени, затем

регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре.

Долю непрореагировавших нитрильных групп  $\varphi_{\text{CN}}$  определяли по уравнению [22]

$$\varphi_{\text{CN}} = \frac{A_{2240 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}} + fA_{1590 \text{ см}^{-1}}},$$

где  $A_{2240 \text{ см}^{-1}}$  – интенсивность поглощения нитрильных групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $A_{1590 \text{ см}^{-1}}$  – интенсивность поглощения иминных групп  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $f$  – отношение коэффициентов молярного поглощения, равное 0,29.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на импульсном фурье-спектрометре “BrukerDPX-500” в ДМСО- $d_6$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Полимеризация акрилонитрила в присутствии ММО*

Радикальную полимеризацию АН, инициированную  $10^{-2}$  моль/л ДАК, осуществляли в присутствии разного количества ММО при 60 и 80°C. На рис. 1 приведены зависимости конверсии мономера от массового содержания ММО в исходной смеси через 24 ч полимеризации. При 80°C зависимость конверсии мономера от массовой доли ММО проходит через минимум при содержании ММО 10%. При 60°C конверсия мономера продолжает понижаться при более высоком содержании ММО ~ 20 мас. %. Интересно, что полимеризация протекает и в отсутствие инициатора при 80°C: при массовом содержании ММО 30% конверсия мономера составляет 8% за 24 ч.

Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации исследовали для системы с массовым отношением АН : ММО = 1 (рис. 2а). Видно, что полимеризация протекает без индукционного периода, и порядок скорости реакции по концентрации мономера равен единице (рис. 2б). Уменьшение концентрации ДАК на порядок с  $10^{-2}$  (рис. 2а, кривая 2) до  $10^{-3}$  моль/л (кривая 1) не оказывает практически никакого влияния на начальную скорость полимеризации, но приводит к падению предельной конверсии мономера.

Поскольку наблюдается необычная зависимость предельной конверсии мономера от содержания ММО, возникает вопрос, как влияет ММО на молекулярно-массовые характеристики ПАН? На рис. 3 представлены кривые ММР полимеров, выделенных через 24 ч полимеризации в присутствии разного количества ММО при 80 и 60°C. Видно, что при 80°C с увеличением содержания ММО в смеси до 10 мас. % происходит уменьшение ММ полимера, и кривая ММР смещается в

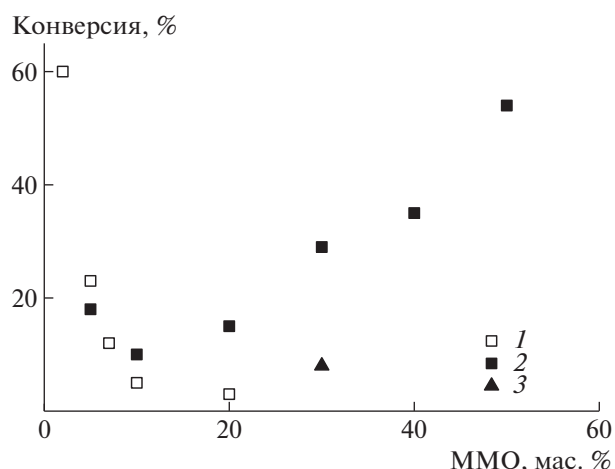


Рис. 1. Зависимость конверсии АН от массовой доли ММО в исходной смеси через 24 ч полимеризации АН, инициированной  $10^{-2}$  моль/л ДАК (1, 2), и в отсутствие инициатора (3).  $T = 60$  (1) и  $80^\circ\text{C}$  (2, 3).

область низких ММ. При массовом отношении АН : ММО = 90 : 10 молекулярно-массовое распределение продукта становится бимодальным: основным продуктом является олигомер, при этом на высокомолекулярной ветви кривой ММР имеется плечо. Дальнейшее повышение содержания ММО в исходной смеси приводит к образованию такого же олигомера. Аналогичные закономерности наблюдаются и при  $60^\circ\text{C}$ , только образование олигомера происходит при более высоком содержании ММО – 20 мас. %.

Влияние ММО на молекулярную массу продукта полимеризации проявляется и в сополимеризации АН с виниловыми мономерами (рис. 3в). В случае акриловой кислоты и стирола образуется сополимер с бимодальным ММР (олигомер и по-

лимер), а при использовании винилацетата, акриламида, метилакрилата и 1-винилимидазола – только олигомер с  $M \sim 10^3$ .

На рис. 4 приведена зависимость  $1/M_n$  синтезированных полимеров от массового содержания ММО. Видно, что на кривых можно выделить два участка: величина  $1/M_n$  меняется незначительно с ростом доли ММО в смеси до 10 мас. % ( $80^\circ\text{C}$ ) и 20 мас. % ( $60^\circ\text{C}$ ), после чего в системе происходит образование второго продукта – олигомера, который затем становится единственным продуктом полимеризации и на зависимости наблюдается резкий скачок, после чего она выходит на плато (кривая 2). Заметим, что даже при самом низком содержании ММО (2.5 мас. %), его молярная концентрация на два порядка выше концентрации радикального инициатора. Концентрация АН в этих экспериментах уменьшается не более, чем в 2 раза при увеличении доли ММО в смеси, а ММ при этом понижается на полтора порядка.

Синтезированные в присутствии ММО олигомеры имеют желто-коричневую окраску в отличие от “классического” ПАН; окраска становится заметной у продуктов, содержащих олигомерную фракцию. Появление окраски обычно обусловлено образованием системы сопряженных связей. Поскольку и ПАН, и ММО не окрашены, наблюдаемый эффект может быть вызван частичной циклизацией нитрильных звеньев. Для проверки этого предположения была исследована химическая структура продуктов методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 5 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов полимеризации в ДМСО- $d_6$ . В спектре “классического” ПАН можно выделить следующие характерные пики: в области 3.0–3.3 м.д. сигнал, отвечающий метиновым протонам основной цепи, и в области 1.9–2.2 м.д. сигнал от метиленовых протонов ос-

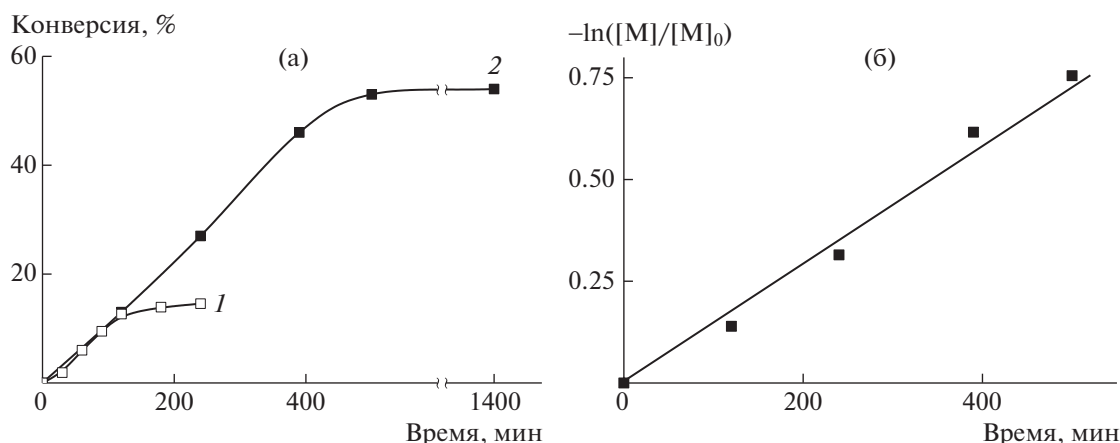
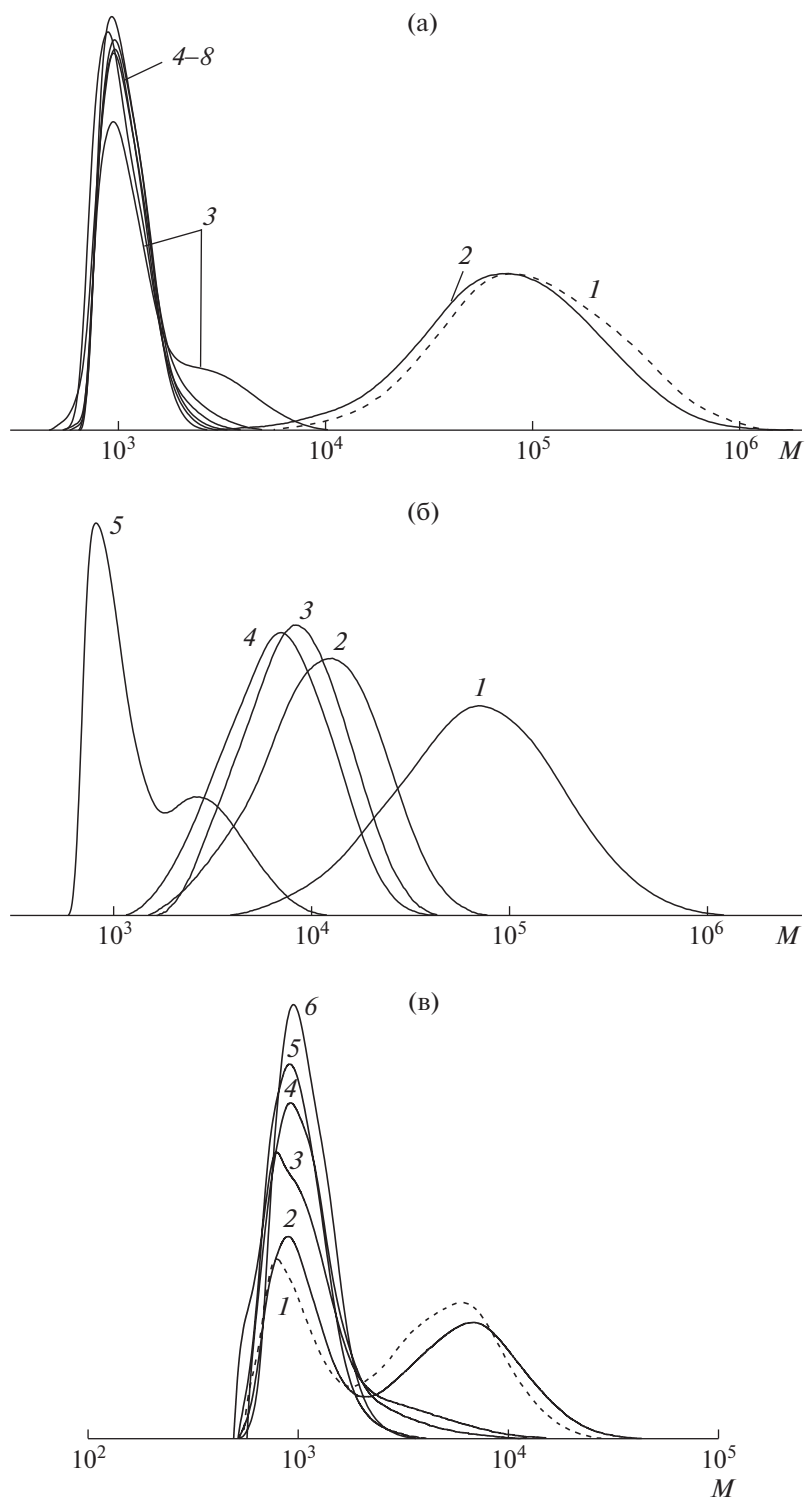


Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и логарифма отношения текущей концентрации мономера к исходной концентрации (б) от времени полимеризации АН, инициированной  $10^{-3}$  (1) и  $10^{-2}$  моль/л ДАК (2) при  $80^\circ\text{C}$  в присутствии 50 мас. % ММО.



**Рис. 3.** Кривые ММР: а – ПАН, образующийся при 80°C через 24 ч полимеризации АН в присутствии 10<sup>-2</sup> моль/л ДАК (1–7) и в отсутствие ДАК (8) при массовом содержании ММО 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5, 8), 40 (6) и 50% (7, 8); б – ПАН, образующийся при 60°C через 24 ч полимеризации АН в присутствии 10<sup>-3</sup> моль/л ДАК при массовом содержании ММО 2.5 (1), 5 (2), 7.5 (3), 10 (4) и 20% (5); в – сополимеры АН с акриловой кислотой (1), стиролом (2), винилацетатом (3), акриламидом (4), метилакрилатом (5) и 1-винилимидазолом (6), образующиеся в присутствии 10<sup>-2</sup> моль/л ДАК и 40 мас. % ММО.

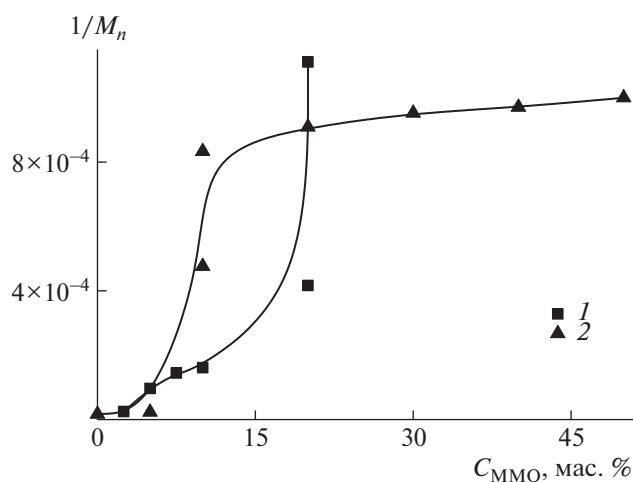


Рис. 4. Зависимость  $1/M_n$  от массового содержания ММО для ПАН, полученного при разном содержании ММО при 60 (1) и 80°C (2).

новой цепи. Согласно литературным данным [23], в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре ММО в  $\text{DMSO-d}_6$  проявляются сигналы протонов метильной группы  $\text{CH}_3\text{-N}$  при 3.1 м.д., метиленовых групп  $\text{-CH}_2\text{-N}$  при 2.9 и 3.4 м.д. и  $\text{-CH}_2\text{-O}$  при 3.7 и 4.1 м.д. В спектре продукта, полученного полимеризацией АН с участием 50 мас. % ММО видны широкие мультиплетные сигналы в области 1.5–2.5, 2. 3.2 и 3.2–3.6 м.д. При этом сигналы протонов ММО не наблюдаются, а сигналы протонов ПАН незаметны на фоне мультиплетов. Отметим отсутствие сигналов в области 5–6 м.д.; это указывает на то, что продукт не содержит групп  $\text{CH=CH}$  или  $\text{CH}_2=\text{CH}$ . Таким образом, химическая структура

продукта полимеризации АН с участием ММО отличается от структуры “классического” ПАН.

Спектры ИК-НПВО пленок продуктов полимеризации приведены на рис. 6; для сравнения даны спектры ММО и “классического” ПАН. В моногидрате ММО одна молекула воды образует водородную связь с атомом кислорода аминоксида. В ИК-спектре ММО связанная вода проявляется в области 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$ , колебания связи  $\text{N-O}$  – в области 985 и 500–515  $\text{cm}^{-1}$ , метильной группы у атома азота – 920  $\text{cm}^{-1}$ , связи  $\text{C-O}$  – в области 830–850  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N-CH}_2$  – при 1070, 1093  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N-CH}_3$  – при 1108  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 6а). Полосы 2980–2870, 1450 и 1370  $\text{cm}^{-1}$  отвечают парафиновому маслу  $\text{Nujol}$ . Подробное описание спектра приведено в работах [24, 25]. В спектре ПАН валентные колебания протонов основной цепи наблюдаются в области 2950–2840  $\text{cm}^{-1}$ , валентные колебания нитрильной группы АН  $\nu_{\text{CN}}$  – при 2242  $\text{cm}^{-1}$ . Деформационные колебания  $\delta_{\text{CHN}}$  проявляются при 1454 и 1357  $\text{cm}^{-1}$ , смешанные  $\delta_{\text{CHN}}$  и маятниковые  $\gamma_{\text{CH}_2}$  – при 1055  $\text{cm}^{-1}$  и слабые полосы поглощения – при 1247 и 800  $\text{cm}^{-1}$  [26].

ИК-спектры ПАН, синтезированного в присутствии разного количества ММО, отличаются как от чистого полимера, так и от механической смеси ПАН и ММО (рис. 6а, кривые 3–7, рис. 6б). Причем отличия становятся ярко выраженными для продуктов полимеризации с содержанием ММО в исходной смеси 10 мас. % и выше для синтеза при 80°C и 20 мас. % для синтеза при 60°C. Первое отличие заключается в том, что полоса при 2242  $\text{cm}^{-1}$  расщепляется на две: 2247 и 2190  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, появляются полосы в области 1740–1490  $\text{cm}^{-1}$ , полоса при 1454  $\text{cm}^{-1}$  расщеп-

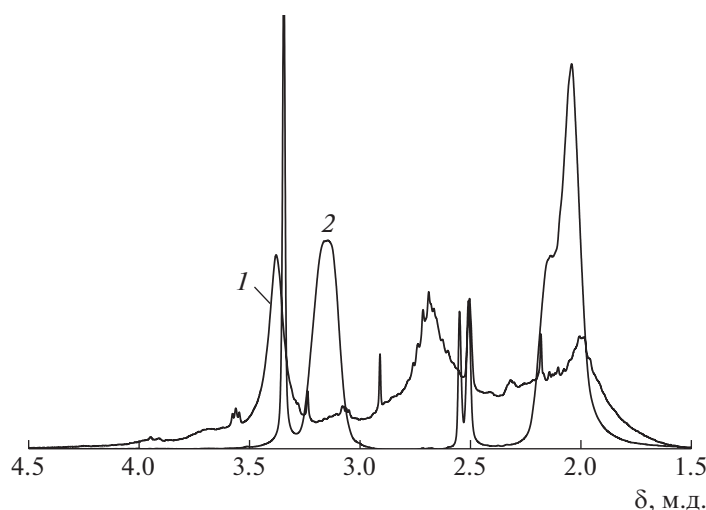
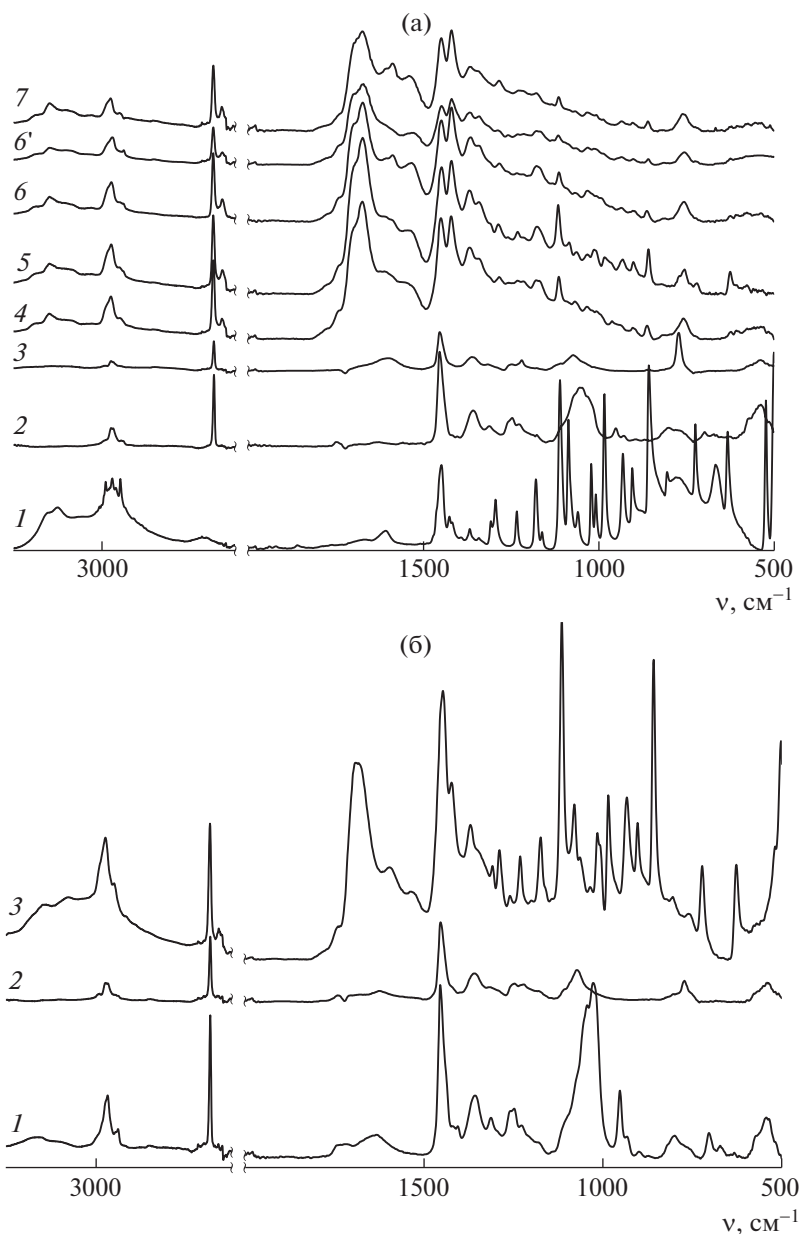


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{DMSO-d}_6$  для ПАН, синтезированного в присутствии 50 мас. % ММО (1) и в его отсутствие (2).





**Рис. 6.** Спектры ИК-НПВО: а – ММО (1) и пленки ПАН, синтезированные при 80°C в отсутствие ММО (2) и в его присутствии (3–7) при массовом содержании ММО 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6, 6') и 40% (7) в присутствии ДАК (2–7) и в его отсутствие (6'); б – пленки ПАН, синтезированные при 60°C в присутствии ММО при его массовом содержании 5 (1), 10 (2) и 20% (3).

ляется на две: 1452 и 1421  $\text{cm}^{-1}$ , понижается и исчезает полоса при 1055  $\text{cm}^{-1}$ , полоса при 800  $\text{cm}^{-1}$  смещается к 760  $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдаемые изменения соответствуют формированию в ПАН системы полисопряженных связей [26]. Так, полоса 2190  $\text{cm}^{-1}$  отвечает нитрильной группе, участвующей в сопряжении, а полоса 1590  $\text{cm}^{-1}$  – колебаниям группы  $-\text{C}=\text{N}-$ , полосы в области 1700–1540  $\text{cm}^{-1}$  – колебаниям карбонильной группы нафтиридинового и акридинового колец. Все это свидетельствует о том, что ММО не только участвует в по-

лимеризации, ограничивая рост цепи полимера, но и инициирует протекание реакции циклизации.

Доказательством последнего вывода являются результаты анализа полученных полимеров методом ДСК в инертной атмосфере (рис. 7). Термограмма ПАН, синтезированного в отсутствие ММО, характеризуется узким интенсивным экзотермическим пиком ( $\Delta H = -582$  Дж/г) с максимумом при 263°C. При добавлении в синтез ММО интенсивность максимума экзо-эффекта пони-

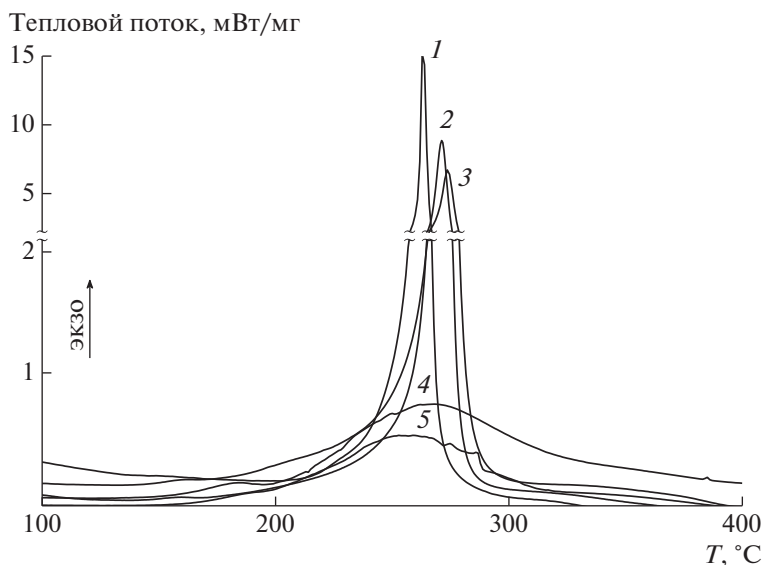


Рис. 7. Кривые ДСК продуктов полимеризации АН, инициированной ДАК при 80°C, в отсутствие (1) и присутствии ММО (2–5). Массовое содержание ММО в исходной смеси 5 (2), 7.5 (3), 10 (4) и 40% (5).

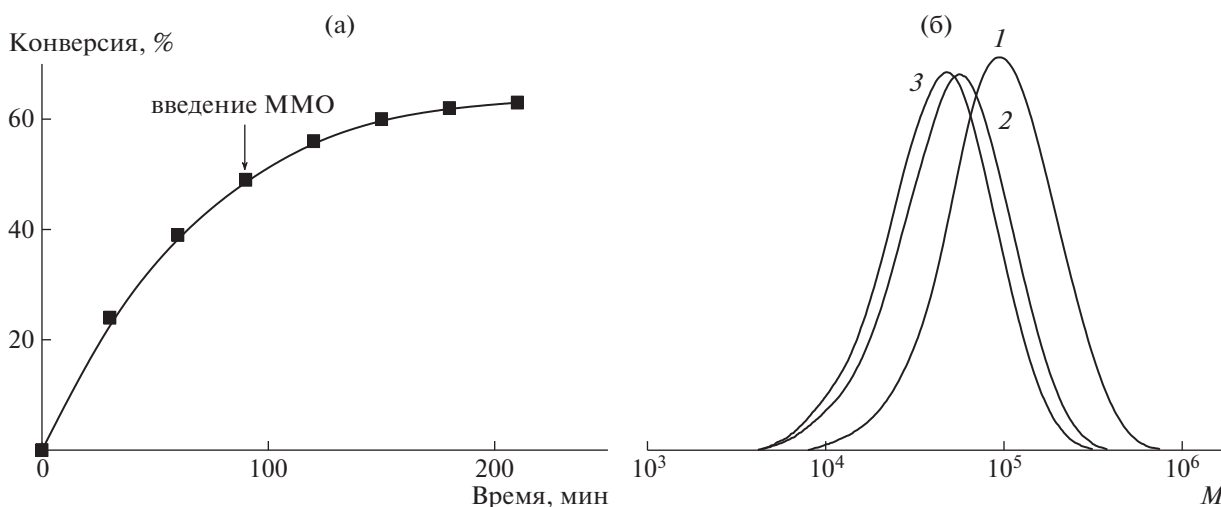


Рис. 8. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации АН (20 мас. %) в ДМСО при 80°C под действием  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ДАК (а), а также ММР продуктов полимеризации АН через 90 мин после начала реакции (1) и после добавления ММО (20 мас. % по отношению к АН) через 60 (2) и 120 мин (3) после введения ММО (б).

жается, а сам пик смещается в область высоких температур. При этом уменьшается и тепловой эффект реакции.

Таким образом, при радикальной полимеризации АН при массовом содержании ММО в исходной реакционной смеси более 10% при 80°C и 20% при 60°C образуются олигомеры с частично циклизованной структурой. Они сохраняют способность растворяться в органических растворителях, например в ДМФА, однако имеют окраску, интенсивность которой увеличивается с повышением содержания ММО. При меньшем содержании ММО молекулярная масса полимера возрастает, и его окраска исчезает.

Можно предположить, что введение ММО в конце полимеризации предотвратит образование олигомера. Для этого через 90 мин после начала полимеризации АН в ДМСО, инициированной  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ДАК, добавляли ММО (20 мас. %) и через заданное время выделяли и анализировали полимер. На рис. 8а видно, что после добавления ММО конверсия мономера продолжала монотонно увеличиваться. Однако ММ полимера наоборот понизилась (рис. 8б). Одновременно, согласно данным ИК-спектроскопии, в полимере начинает формироваться система полисопряженных связей (рис. 9): понижается интенсивность полосы, соответствующей валентным коле-

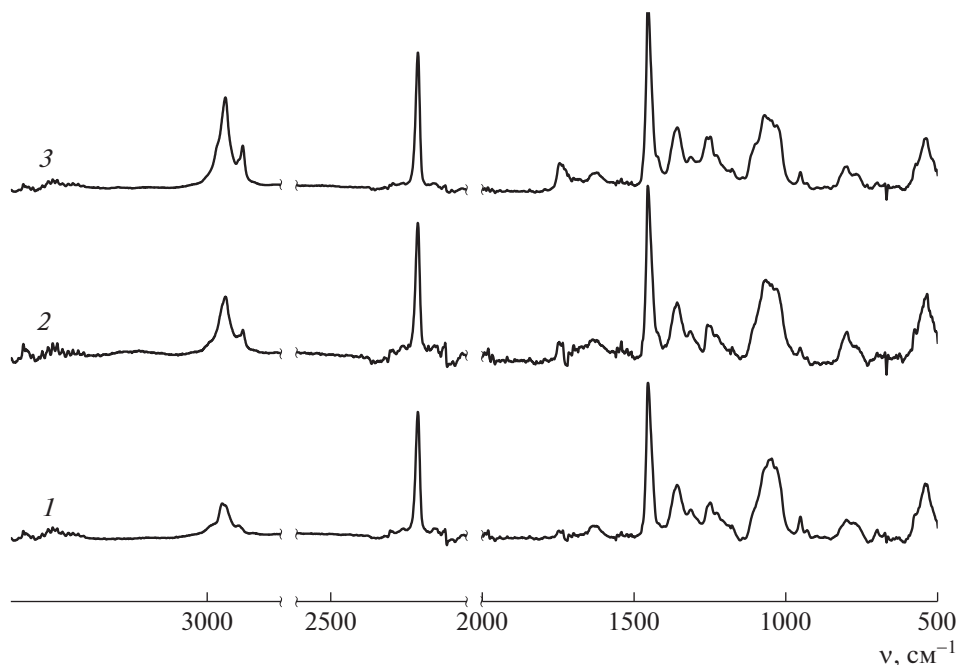


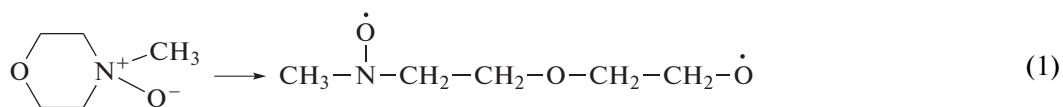
Рис. 9. Спектры ИК-НПВО пленок продуктов полимеризации АН через 60 мин после начала реакции (1) и после добавления ММО (20 мас. % по отношению к АН) через 30 (2) и 90 мин (3) после введения ММО при 80°C.

баниям нитрильной группы АН (2242 см<sup>-1</sup>) относительно полос валентных (2950–2840 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1454 и 1357 см<sup>-1</sup>) колебаний протонов основной цепи, а также появляется плечо у полосы при 1454 см<sup>-1</sup>.

Следовательно, при полимеризации АН в присутствии ММО, который вводят в реакционную систему в начальный момент времени или на высоких конверсиях, проявляются схожие закономерности: молекулярная масса полимера в при-

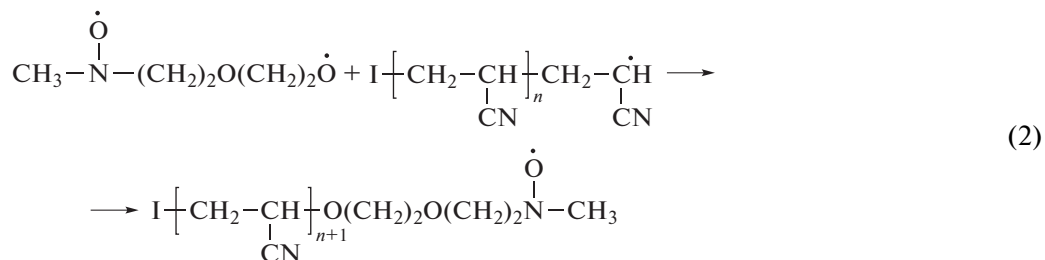
сутствии ММО ниже, чем в его отсутствие, а сами полимеры приобретают окраску за счет частичной циклизации. Значит, ММО является активным участником реакции полимеризации.

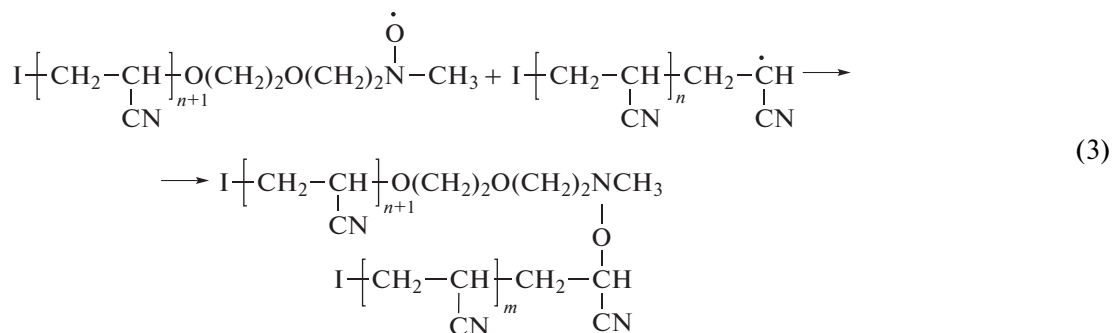
Согласно литературным данным, при облучении или при нагревании ММО (120°C) регистрируется спектр ЭПР, отвечающий нитроксильному радикалу, образующемуся при разрыве кольца [18–20]:



Кинетика этого процесса, к сожалению, неизвестна. Тем не менее, можно предположить, что реакция образования бирадикала происходит и при более низкой температуре. Тогда при полимеризации АН, инициированной ДАК, в присутствии ММО может произойти цепочка

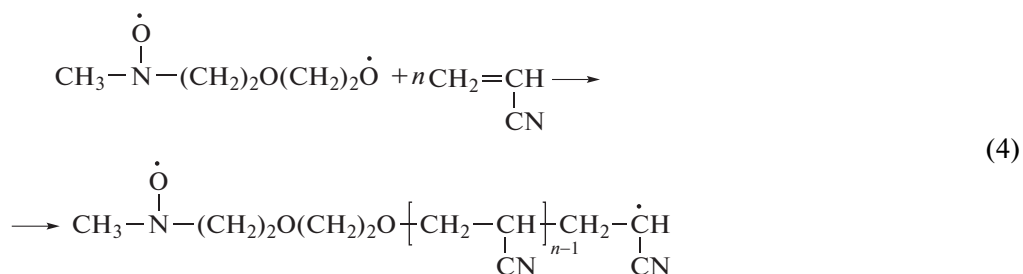
последовательных реакций (2) и (3), приводящих к образованию макронитроксильного аддукта. Чем выше концентрация ММО и температура, тем больше будет концентрация бирадикала и тем быстрее происходит обрыв цепи по реакциям



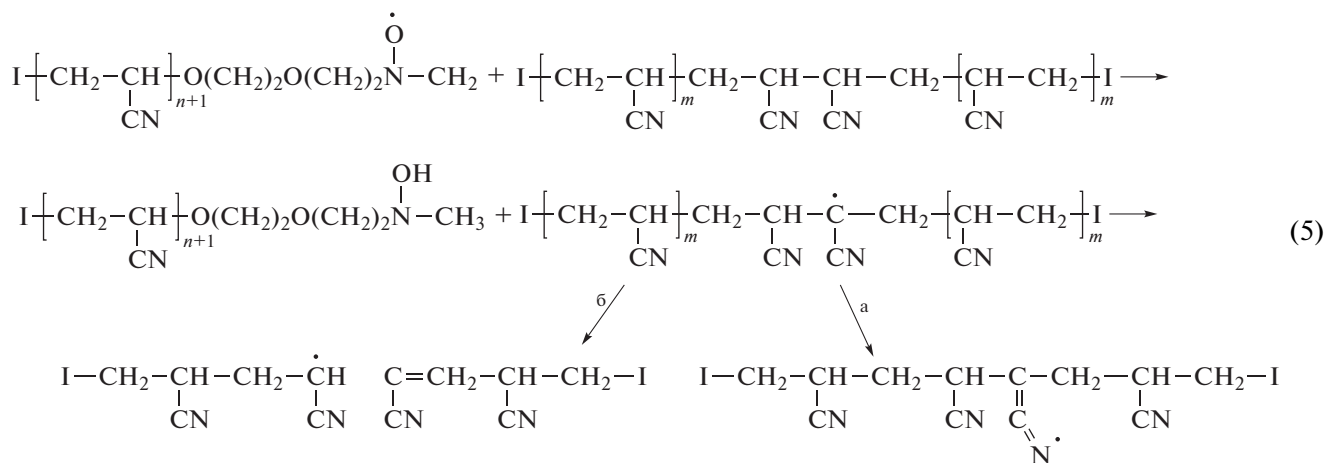


Увеличение конверсии мономера с ростом доли ММО в смеси позволяет предположить, что бирадикал способен инициировать полимериза-

цию АН (реакция (4)), образуя макронитроксил, взаимодействующий с другим радикалом роста по реакциям (2) и (3):



Инициирование реакции циклизации возможно по реакции (5а), а деструкция – по реакции (5б):

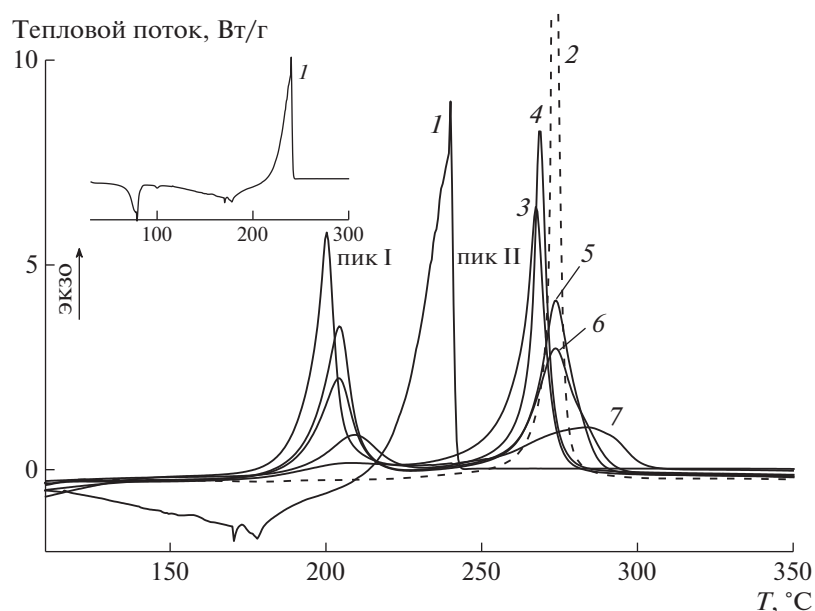


Высказанные предположения о механизме полимеризации АН с участием ММО не противоречат экспериментальным данным, но требуют дополнительных исследований.

#### Термическое поведение смесей ПАН и ММО

Использование ММО в полимеризации приводит к частичной деструкции и/или циклизации ПАН. Возникает закономерный вопрос, будет ли оказывать ММО аналогичное действие в смеси с ПАН. Для равномерного смешения ПАН с ММО готовили их растворы в ДМСО и формировали из

них пленки. На рис. 10 приведены термограммы ММО, ПАН и пленок ПАН–ММО, зарегистрированные в динамическом режиме в инертной атмосфере. При ~80°C происходит плавление ММО, затем выше 100°C виден широкий эндотермический пик, связанный, по-видимому, с удалением связанной воды, и выше 210°C – узкий асимметричный экзотермический пик, обусловленный, вероятно, химическим разложением ММО. В пленках ПАН–ММО неожиданно наблюдается два экзотермических пика (табл. 1) – низкотемпературный (пик I) в области ~200°C и



**Рис. 10.** ДСК-термограммы ММО (1), ПАН (2) и пленок ПАН–ММО (3–7), зарегистрированные в динамическом режиме в инертной атмосфере со скоростью сканирования 10 град/мин. Массовое содержание ММО 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6) и 40% (7).

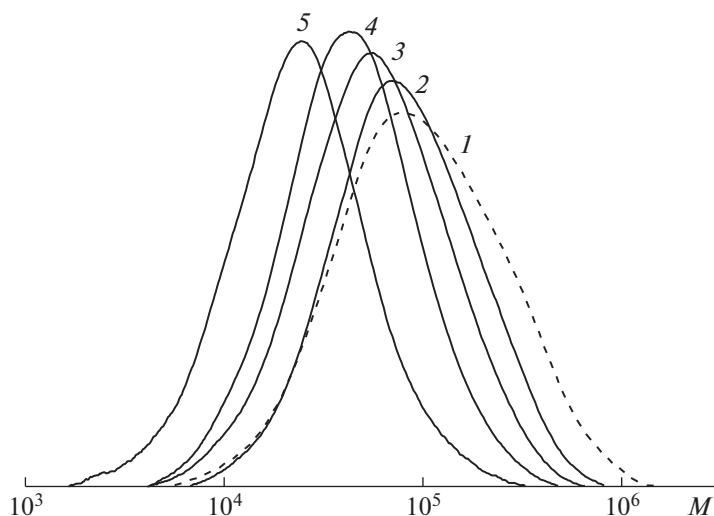
высокотемпературный (пик II) в области  $\sim 270^\circ\text{C}$ . Увеличение содержания ММО приводит к смещению пика I в сторону низких температур и повышению его интенсивности, а пика II – в сторону высоких температур и понижению его интенсивности. При сравнении рис. 7 и 10 видно, что поведение пика II на рис. 10 идентично пику, наблюдаемому на рис. 7. Напомним, что в ходе полимеризации АН в присутствии ММО формировался частично циклизованный ПАН. Тогда можно предположить, что пик I на рис. 10 относится к процессу циклизации за счет взаимодействия ПАН и ММО (реакции (1) и (5)). В этом случае увеличение доли ММО приводит к повышению скорости низкотемпературной циклизации. Соответственно пику II отвечает обычная циклизация по радикальному механизму неизрасходованных на первой стадии нитрильных групп. Косвенно данное соображение подтверждается тем фактом, что сумма тепловых эффектов, отвечаю-

щих пикам I и II, близка к тепловому эффекту циклизации чистого ПАН.

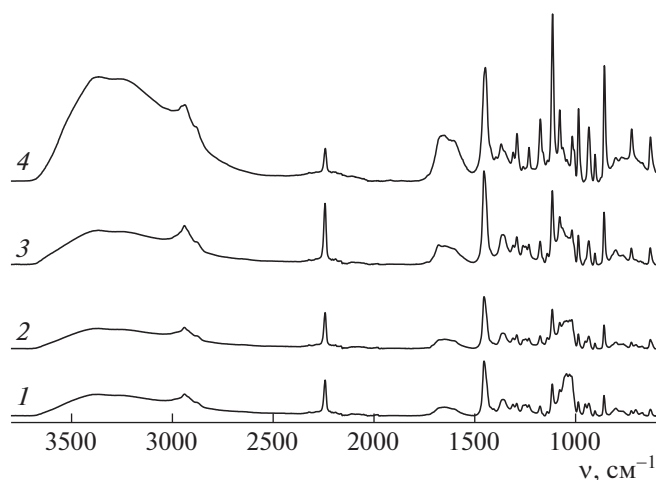
Если наше предположение верно, то в ходе циклизации на первой стадии будет одновременно протекать частичная деструкция полимера. Для проверки этого соображения растворы ПАН и ММО в ДМСО были выдержаны в инертной атмосфере при 80 и  $135^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, после чего полимер был выделен, очищен и проанализирован. После нагревания растворов ПАН с ММО при  $80^\circ\text{C}$  никаких изменений в полимере обнаружено не было. Добавление к такому раствору небольшого количества ДАК способствовало появлению окраски при нагревании при  $80^\circ\text{C}$ . Таким образом, следует предположить, что представленную выше схему реакций (1)–(5) следует дополнить и учесть роль ДАК в образовании радикала из ММО. Повышение температуры до  $135^\circ\text{C}$  при-

**Таблица 1.** Анализ результатов термограмм ДСК пленок ПАН–ММО

Содержание ММО, мас. %	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$-\Delta H_{\text{сумм}}, \text{Дж/г}$
	пик I		пик II		
0	—	—	273	515	515
5	208	28	267	566	594
10	209	104	269	365	469
20	204	237	274	422	659
30	204	313	274	386	699
40	200	343	283	204	547



**Рис. 11.** Кривые ММР чистого ПАН и ПАН, подвергнутого термообработке с ММО в ДМСО при 135°C в течение 4 ч. Массовое содержание ММО 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40% (5).



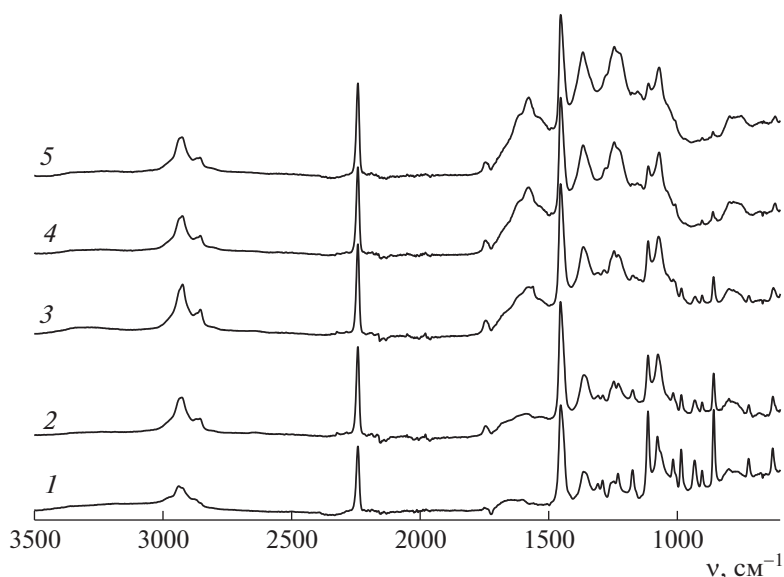
**Рис. 12.** ИК-спектры пленок ПАН с ММО, прогретых при 135°C в течение 4 ч. Массовое содержание ММО 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4).

вело нас к прогнозируемому результату уже в отсутствие ДАК.

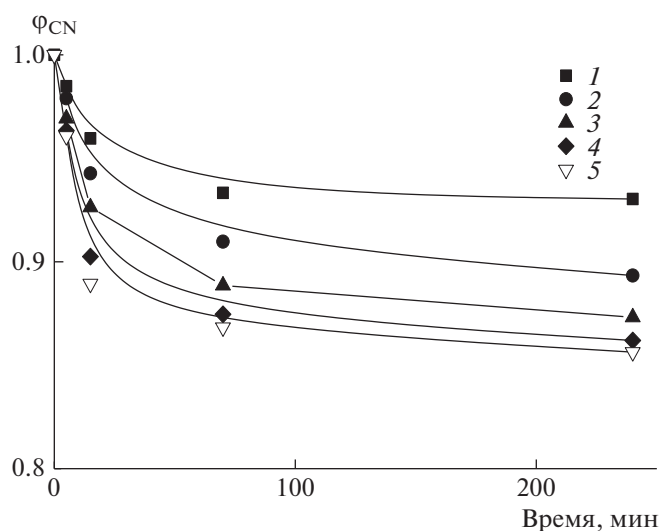
На рис. 11 даны кривые ММР чистого ПАН и ПАН, подвергнутого термообработке с ММО в ДМСО при 135°C. С ростом содержания ММО в смеси ММ полимера понижается. Таким образом, при нагревании смесей ПАН и ММО происходит частичная деструкция первого. Тогда можно ожидать, что продукт деструкции будет содержать некоторое количество зациклизованных звеньев АН, что можно зарегистрировать методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах полимеров видны признаки формирования системы полисопряженных связей, подобные описанным

выше (рис. 6 и 9), которые тем отчетливее, чем больше содержание ММО (рис. 12).

Повышение температуры изотермической обработки должно привести к увеличению степени конверсии нитрильных групп. На рис. 13 показаны ИК-спектры пленок ПАН с содержанием ММО 20 мас. %, подвергнутых термообработке в течение разного времени при 175°C, т.е. в начале температурного интервала пика I, а на рис. 14 даны зависимости степени конверсии нитрильных групп от времени термообработки для пленок разного состава. Видно, что конверсию нитрильных групп можно регулировать, меняя как температуру термообработки, так и содержание ММО.



**Рис. 13.** ИК-спектры пленок ПАН–ММО с содержанием ММО 20 мас. %, зарегистрированные после изотермической обработки в течение 0 (1), 5 (2), 15 (3), 70 (4) и 240 мин (5) в атмосфере аргона при 175°C.



**Рис. 14.** Зависимость конверсии нитрильных групп от времени при изотермической обработке в атмосфере аргона при 175°C пленок ПАН–ММО. Массовое содержание ММО 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40% (5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведена радикальная полимеризация АН в присутствии ММО без использования дополнительного растворителя. Показано, что при невысоком массовом содержании ММО в смеси (10–20 мас. %) добавка ММО приводит к падению конверсии мономера и понижению ММ полимера. С увеличением содержания ММО основным продуктом полимеризации становится олигомер с частично циклизованной структурой, причем конверсия мономера

растет с повышением доли ММО в смеси. Если ММО ввести в полимеризацию на средних или высоких конверсиях, то также уменьшается ММ полимера и формируется система полисопряженных связей.

Полученные данные хорошо коррелируют с термическим поведением пленок ПАН–ММО, в которых наблюдается две стадии циклизации — низкотемпературная, вызванная иницированием ММО, и высокотемпературная, характерная для чистого ПАН. Соотношение этих процессов

легко регулируется содержанием ММО в пленках ПАН.

Таким образом, можно предполагать, что низкая растворимость ПАН в ММО при высоких температурах, обнаруженная ранее, обусловлена протеканием процессов частичной циклизации, приводящей к изменению химической структуры макромолекул.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1763.
- Linton E.P. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1945.
- Maia E., Peguy A., Perez S. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 1858.
- Albini A. // Heterocycles. 1992. V. 34. P. 1973.
- Godfrey A.G., Ganem B. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 4825.
- Sharpless K.B., Akashi K., Oshima K. // Tetrahedron Lett. 1976. V. 17. № 29. P. 2503.
- Griffith W.P., Ley S.V., Whitcombe G.P., White A.D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. V. 21. P. 1625.
- Golova L., Makarov I., Matukhina E., Kulichikhin V. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1209.
- Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V. // Cellulose – Fundamental Aspects and Current Trends / Ed. by de Ven T., Godbout L. London: InTechOpen, 2013. P. 303.
- Johnson D. // Compounds Dissolved in Cyclic Amine Oxides. Pat. 3447939 USA. 1969.
- Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A. // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
- Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
- Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gerval'd A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Grebenkina N.A., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 102.
- Rosenau T., Potthast A., Kosma P., Chen C.-L., Gratzl J.S. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 2166.
- Potthast A., Rosenau T., Kosma P., Schelosky N., Baldinger T. // Holzforschung, 2000. V. 54. № 6. P. 641.
- Rosenau T., Elder T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. // Cellulose. 2002. V. 9. P. 283.
- Guo Y., Cai J., Sun T., Xing K., Cheng C., Chi K., Xu J., Li T. // Cellulose. 2021. V. 28. P.7609.
- Konkin A., Wendler F., Meister F., Roth H.-K., Aganov A., Ambacher O. // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. P. 1053.
- Konkin A., Wendler F., Roth H.-K., Schroedner M., Bauer R.-U., Meister F., Heinze T., Aganov A., Garipov R. // Magn. Reson. Chem. 2006. V. 44. P. 594.
- Konkin A., Wendler F., Meister F., Roth H.-K., Aganov A., Ambacher O. // Cellulose. 2007. V. 14. P. 457.
- Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
- Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. I. 5. P. 671.
- Yang Y., Zhang H., Yang G., Shao H. // Spectroscop. Lett. 2020. V. 54. № 1. P.43.
- Mai P.T., Herzog-Cance M.-H., Potier A., Potier J. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 22. P. 2777.
- Harmon K.M., Akin A.C., Keefer P.K., Snider B.L. // J. Molec. Struct. 1992. V. 269. № 1–2. P. 109.
- Chernikova E.V., Kostina Yu.V., Efimov M.N., Prokopov N.I., Gerval'd A.Yu., Toms R.V., Nikolaev A.Yu., Shkirev M.D. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 116.



## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:539.2:547.476.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИБУТИЛЕНСУКЦИНАТА ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ  
И ЕЕ СЛОЖНЫМ ЭФИРОМ© 2022 г. Н. С. Кузьмина<sup>а,\*</sup>, А. А. Прохорова<sup>а</sup>, С. В. Портнова<sup>а</sup>, Е. Л. Красных<sup>а</sup><sup>а</sup>Самарский государственный технический университет  
443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Россия

\*e-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Серия многофункциональных биоразлагаемых сополиэфиров синтезирована с использованием природных возобновляемых продуктов – янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты и ее сложного эфира. Химическая структура и свойства полученных полимеров охарактеризованы с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), инфракрасного излучения с Фурье-преобразованием, методом вискозиметрии разбавленных растворов и дифференциальной сканирующей калориметрии.

DOI: 10.31857/S2308113922700218

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к производству полиэфиров из природного сырья [1]. Они широко применяются в химической, косметической, медицинской промышленности благодаря биоразлагаемости и безопасности продуктов разложения.

Полибутиленсукцинат – один из наиболее исследованных биоразлагаемых алифатических полиэфиров. Мономерами для синтеза полибутиленсукцината служат янтарная кислота и 1,4-бутандиол, которые могут быть получены не только из нефтехимического сырья, но и из возобновляемых источников [2–4]. Для практического применения биоразлагаемых полиэфиров одним из наиболее важных эксплуатационных свойств являются механические показатели. Высокая степень кристалличности полибутиленсукцината ограничивает его применение для производства медицинских изделий [5].

С целью улучшения физико-химических свойств и биосовместимости полимеров применяют химическую и/или поверхностную модификацию. За последнее время был опубликован ряд работ, посвященных исследованию свойств полиэфиров в результате сополимеризации полибутиленсукцината с терефталевой [6, 7], винной [8], адипиновой [9] кислотами. Введение в структуру полибутиленсукцината терефталевой кислоты улучшило эластические свойства сополиэфира, а

введение адипиновой кислоты повысило степень кристалличности и предел прочности при растяжении. Сополиэфиры янтарной и винной кислот характеризовались повышенной скоростью деформации, при этом отмечалось снижение степени кристалличности и изменение гидрофильности. Введение ненасыщенных связей в структуру полибутиленсукцината позволило не только контролировать количество сшивок и механическую прочность, но и модифицировать поверхность для настройки гидрофильности [10].

Были проведены исследования, в которых в качестве сомономеров помимо 1,4-бутандиола применяли такие диолы, как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,6-гександиол, 1,2-пропандиол, 2,3-бутандиол, 1,2-декандиол [11–17]. По сравнению с полибутиленсукцинатом линейные сополимеры с диолами  $\text{C}_6$  и выше обычно демонстрируют более низкую температуру плавления, меньшую степень кристалличности, более медленную скорость кристаллизации, улучшенные механические свойства. Применение в качестве сомомера диола изостроения приводит к разветвлению полиэфира. Длина разветвленных цепей по-разному влияет на физические свойства сополимеров полибутиленсукцината. Длинные боковые алкильные цепи в основном влияют на реологические и технологические свойства, а короткие – на термические и механические. Повышение содержания разветвленных диолов снижало темпе-

ратуру плавления, скорость кристаллизации и увеличивало удлинение при разрыве.

Практический интерес представляют полиэферы, содержащие боковые функциональные группы. Для внедрения таких групп хорошо себя зарекомендовала яблочная кислота, которая широко применяется в пищевой, косметической промышленности и фармацевтике [18]. Яблочная кислота, как и янтарная, содержится в тканях растений и животных и играет значительную роль в биологическом процессе (цикл Кребса) [19]. За счет способности к биодegradации и биосовместимости полимеры на основе яблочной кислоты используются для производства биомедицинских изделий [20–22].

Отличительная особенность яблочной кислоты – наличие трех функциональных групп. Свободные группы могут быть легко модифицированы для получения новых биополимеров или присоединения лекарственных средств. Например, боковая гидроксильная группа может реагировать с изоцианатом с получением полиуретанов [23], а боковая карбоксильная группа может использоваться для доставки противоопухолевых препаратов [24].

Для синтеза полиэферов на основе яблочной кислоты с боковой гидроксильной группой китайские ученые применили дополнительную стадию защиты группы ОН бензильным фрагментом [25]. В работе [26] сополиэфир яблочной, адипиновой кислот и 1,8-октандиола получали с использованием биокатализатора “Novozym 435”. Было доказано, что присоединение яблочной кислоты проходило исключительно по карбоксильным группам.

В другой работе [27] был осуществлен синтез сополиэфера янтарной, яблочной кислот и бутандиола-1,4 путем поликонденсации расплава без защиты гидроксильной группы. Было показано, что полиэферы имеют линейную структуру с боковыми гидроксильными группами.

В нашей предыдущей работе [28] был проведен синтез полиэферов на основе яблочной кислоты и ее сложного эфира с различными диолами. При анализе химической структуры макромолекул было выяснено, что в случае яблочной кислоты реакция протекала как по гидроксильной, так и карбоксильной группам. При использовании в качестве сомономера сложного эфира получали сополимер с линейной структурой и боковыми группами ОН.

В настоящей работе проведен синтез сополиэферов на основе янтарной, яблочной кислот и ее сложного эфира. Цель исследования – изучение химического строения полученных сополиэферов, сравнение их структуры и физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили янтарная кислота квалификации ч.д.а. (Общество с ограниченной ответственностью “Реактив”, Россия), яблочная кислота DL (99.3%) фирмы “Sigma-Aldrich” (США), 1,4-бутандиол (99%) фирмы “Ashland” (США). Дибутиловый эфир яблочной кислоты (98.2%) синтезировали по методике [29]. Чистоту сложного эфира определяли методом газожидкостной хроматографии (“Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке размером  $100 \text{ м} \times 0.2 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$  с привитой неполярной фазой DB-1). В качестве катализатора использовали тетрабутоксититан (99%) компании “Acros organics”. Для выделения полиэферов применяли хлороформ и метанол (оба х.ч.), предоставленные Обществом с ограниченной ответственностью “Реактив”, Россия.

Синтез сополиэферов проводили в две стадии. Первая стадия – этерификация янтарной кислоты с 1,4-бутандиолом с образованием преполимера, мольное соотношение исходных компонентов 1.0 : 1.1. Реакцию проводили при температуре 180–190°C в течение 2 ч в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной механической мешалкой, термометром и капилляром для подачи азота. Вторая стадия – поликонденсация или перэтерификация. В колбу с преполимером загружали второй мономер в заданном соотношении (табл. 1) и проводили реакцию при температуре 170–190°C в течение 4 ч. При введении яблочной кислоты к преполимеру дополнительно добавляли 1,4-бутандиол с сохранением соотношения кислотных групп к гидроксильным.

Реакцию поликонденсации с яблочной кислотой проводили без добавления катализатора. При перэтерификации олигомера янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты в качестве катализатора использовали тетрабутоксититан (1 мас. %). Сбор выделившихся низкомолекулярных продуктов (вода, 1-бутанол) осуществляли в приемнике после конденсации паров в холодильнике Либиха.

Полученные полиэферы растворяли в хлороформе, а затем осаждали в избытке метанола. Осадок фильтровали на воронке Бюхнера и сушили в вытяжном шкафу. В результате переосаждения получили твердые образцы белого цвета.

Для изучения структуры полученных полиэферов применяли методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре ФСМ 2201 с использованием приставки НПВО (кристалл – Zn-Se, сканирование 20, разрешение  $4 \text{ см}^{-2}$ , диапазон частот 4000–600  $\text{см}^{-1}$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  получали на спектрометре “Jeol JNM ECH-400” (рабочая частота 400 МГц), растворителем служил  $\text{DMSO-d}_6$ .

Таблица 1. Соотношения исходных реагентов, условия синтеза

Образец	Исходные компоненты	Мольное соотношение исходных компонентов	Режим синтеза
1	Янтарная кислота : яблочная кислота : 1,4-бутандиол	1 : 0 : 1.1	I: 190°C – 6 ч
2		1 : 0.1 : 1.2	I: 190°C – 2 ч; II: 190°C – 4 ч (без катализатора)
3		1 : 0.2 : 1.3	
4		1 : 0.5 : 1.6	
5		1 : 1 : 2.2	
6		1 : 2 : 3.3	
2'	Янтарная кислота : дибутиловый эфир яблочной кислоты : 1,4-бутандиол	1 : 0.1 : 1.1	I: 190°C – 2 ч; II: 190°C – 4 ч (с катализатором)
3'		1 : 0.2 : 1.1	
4'		1 : 0.5 : 1.1	
5'		1 : 1 : 1.1	

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 при температуре 25°C в соответствии с ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)). Для проведения измерения готовили 1 мас. % растворы образцов в хлороформе. Внутреннюю вязкость рассчитывали следующим образом [30]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\frac{\tau}{\tau_0} - 1 - \ln \frac{\tau}{\tau_0}},$$

где  $c$  – концентрация раствора, г/мл,  $\tau$  – время течения раствора, с,  $\tau_0$  – время течения чистого растворителя, с.

Среднюю молекулярную массу  $\overline{M}_n$  оценивали по уравнению

$$\overline{M}_n = K[\eta]^\alpha = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54},$$

в котором  $K$  и  $\alpha$  – константы Марка–Хаувинка–Сакурады.

Тепловые эффекты плавления–кристаллизации образцов сополиэфиров измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе “Thermal Analyzer DTAS-1300” в режиме нагревания до 300°C со скоростью нагрева 4 град/мин.

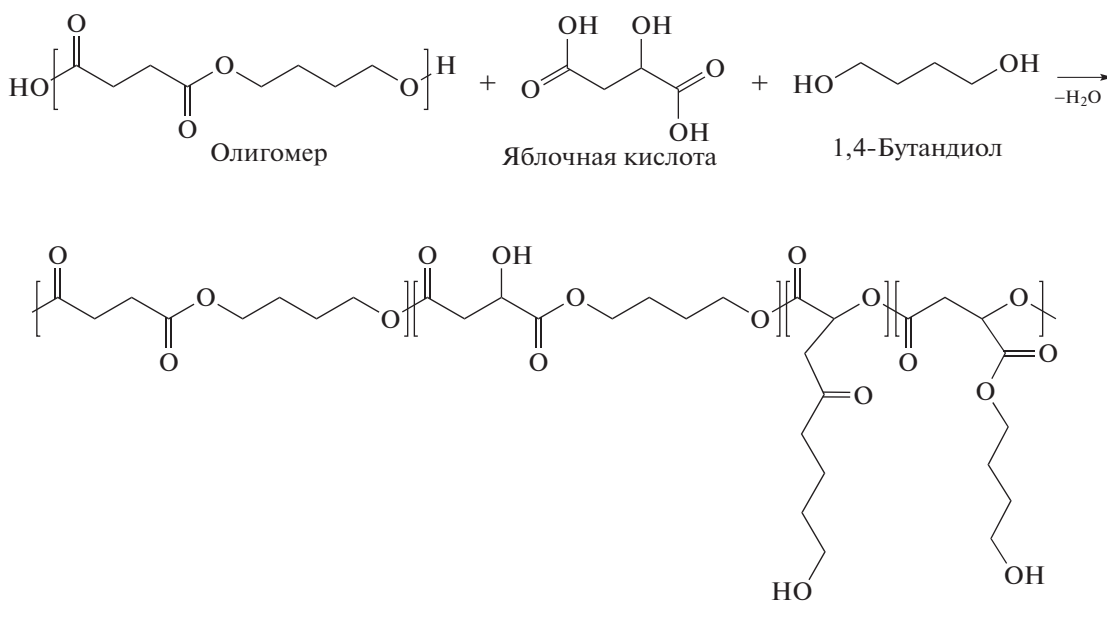
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап синтеза олигомера янтарной кислоты и 1,4-бутандиола протекал по известному пути:



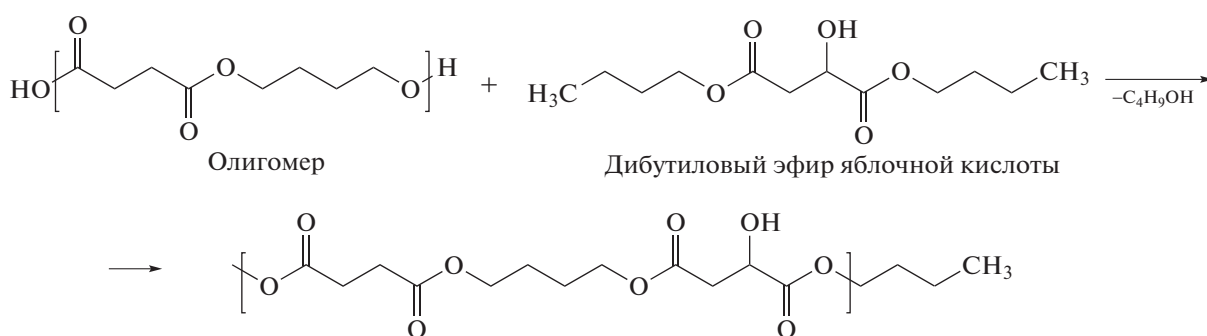
В результате взаимодействия олигомера и яблочной кислоты в структуре полиэфира возможно образование разветвленных участков. Это связано

с тем, что в процессе поликонденсации параллельно может протекать самоконденсация яблочной кислоты с образованием  $\alpha,\beta$ -звеньев [31]:



При взаимодействии олигомера со сложным эфиром яблочной кислоты реакция по гидроксильной группе затруднена. На основании этого

можно предположить, что полученные сополиэфиры будут иметь линейную структуру со свободными группами OH:



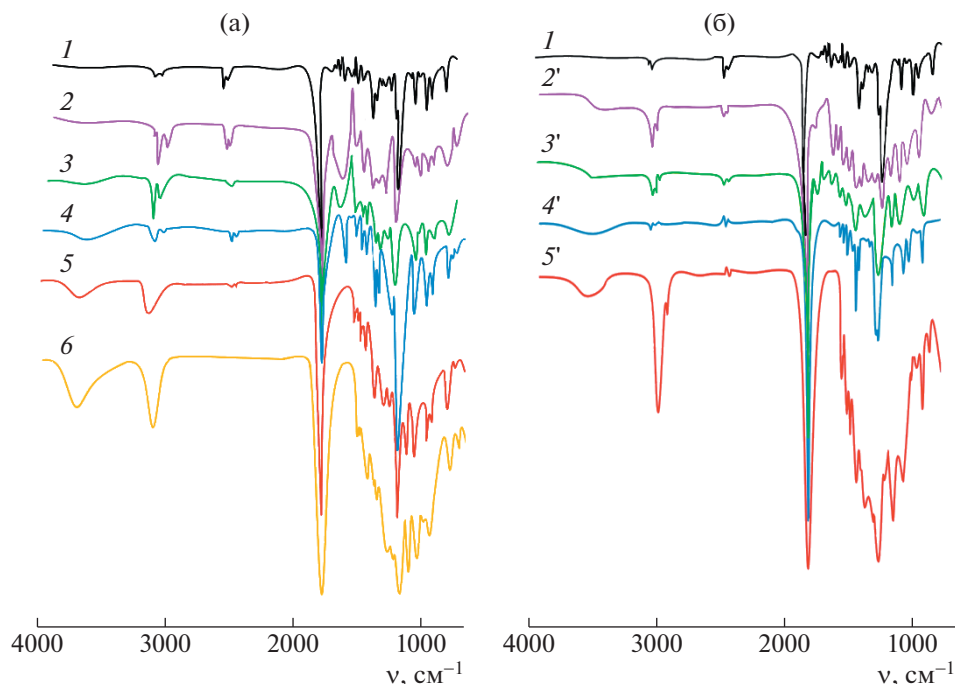
ИК-спектры полученных образцов представлены на рис. 1. При увеличении содержания яблочной кислоты и ее сложного эфира в сополиэфире появлялся пик  $3500\text{ см}^{-1}$ , характеризующий свободные группы OH. Во всех образцах присутствуют пики поглощения  $2934$  и  $2859\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям группы CH. Пики  $1745\text{ см}^{-1}$  и  $1190\text{ см}^{-1}$  характеризуют колебание групп C=O и C-O соответственно. Увеличение пиков колебания групп OH и CH подтверждает успешное ведение фрагментов яблочной кислоты в структуру полибутиленисукцината.

Химическую структуру полученных сополиэфиров дополнительно охарактеризовали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2) сигналы метиленовых групп алифатической части (e) и соседних с эфирной частью (b) 1,4-бутандиола, а также ян-

тарной кислоты (a), четко наблюдались в области 1.56, 3.98 и 2.5 м.д. соответственно. При введении яблочной кислоты появляются сигналы 2.8 м.д., относящиеся к  $\text{CH}_2$  (z), а 4.3 м.д. — CH при свободной гидроксильной группе (d). Такие же пики можно видеть в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  образцов 2'–5'. Состав полученных сополимеров, рассчитанный с учетом соотношения площадей пиков янтарной кислоты, яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты и 1,4-бутандиола, приведены в табл. 2.

Особое внимание нужно уделить сигналу в области 5.6 м.д. в сополиэфирах 2–6. В нашей предыдущей работе [28] было доказано, что данный пик соответствует разветвленному участку цепи полимера в результате побочной реакции самоконденсации яблочной кислоты. С увеличением содержания яблочной кислоты интенсивность пика возрастает, интенсивность же сигналов 4.3 м.д. и 5.6 м.д. одинаковая. Следовательно,



**Рис. 1.** ИК-спектры сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б). Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

яблочная кислота с вероятностью 50% реагирует по карбоксильным и гидроксильным группам. В спектрах сополиэфиров, полученных на основе олигомера янтарной кислоты и дибутилового эфира яблочной кислоты, этот сигнал отсутствует, что свидетельствует о линейной структуре полимера. Сигнал 6.6–6.7 м.д. относится к непредельным связям, что свидетельствует о прохождении побочной реакции дегидратации [32]. В образцах 2'–5' данный сигнал присутствует из-за

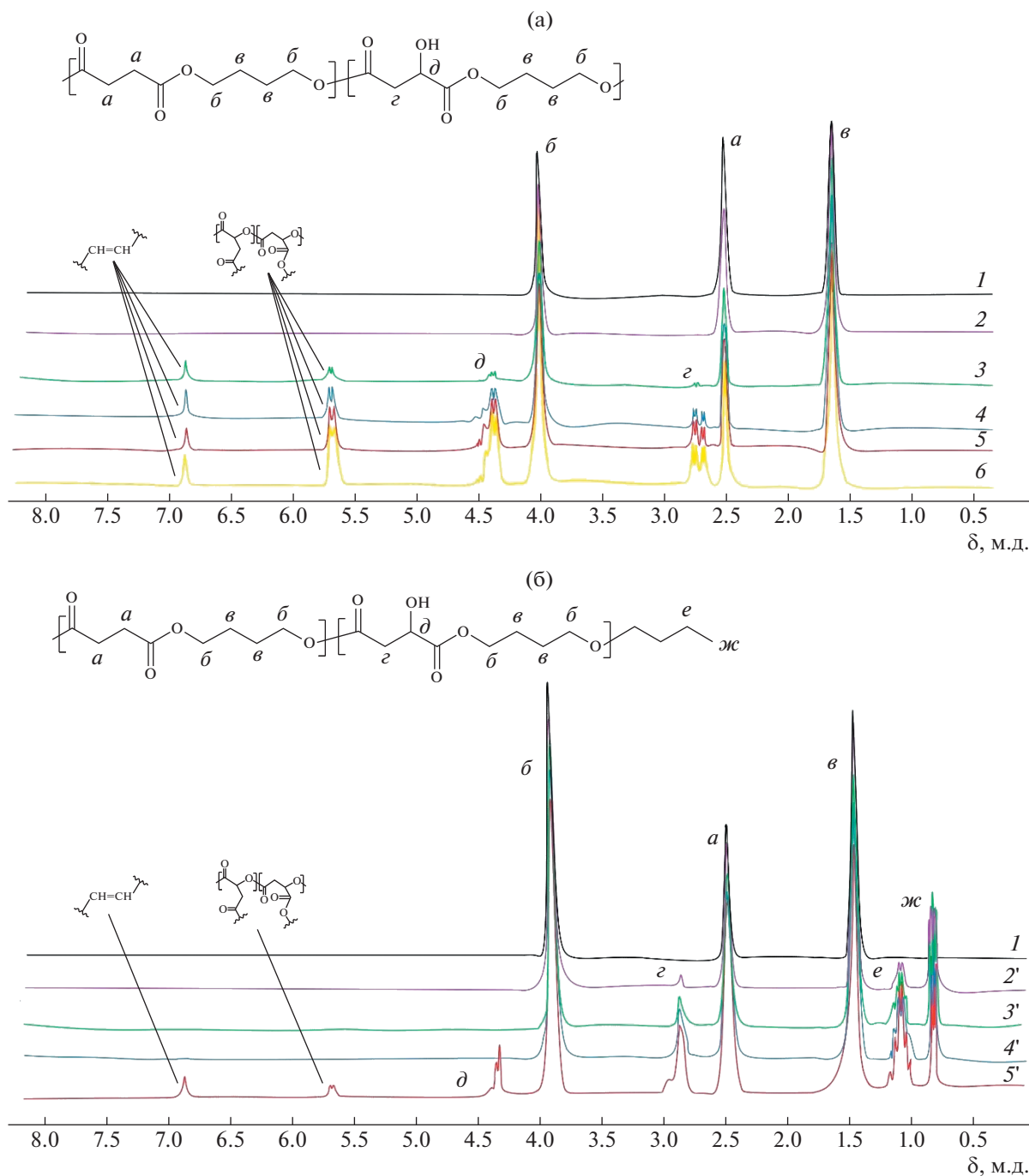
наличия 1.2% непредельных производных дибутилового эфира яблочной кислоты – дибутилмалеата и дибутилфумарата.

На спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  видны хим. сдвиги, соответствующие карбонильному углероду (рис. 3). Сигналы в области 170.5 и 172.4 м.д. принадлежат карбонильным группам яблочной и янтарной кислот в линейном участке полимера соответственно. Сигнал 173.1 м.д. подтверждает присут-

**Таблица 2.** Физико-химические показатели сополиэфиров

Образец	Состав сополимеров*, мол. % (по данным ЯМР $^1\text{H}$ )	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , мл/г	$M_w \times 10^3$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
1	51.2 : 0 : 48.8	194.3	3.6	118	86
2	62.4 : 0 : 37.6	185.5	5.4	98	84
3	44.4 : 4.4 : 51.2	222.3	6.1	95	61
4	30.8 : 27.4 : 41.8	170.4	5.1	84	–
5	21.0 : 40.5 : 38.6	89.1	3.4	54	–
6	15.9 : 38.1 : 46.0	77.4	3.1	42	–
2'	52.0 : 3.2 : 44.8	211.9	5.9	108	77
3'	51.1 : 6.1 : 42.8	155.2	4.8	104	73
4'	40.8 : 8.2 : 51.0	138.7	4.5	100	64
5'	30.3 : 26.9 : 42.8	43.3	2.1	–	–

\*Янтарная кислота : яблочная кислота (образцы 1–6)/дибутиловый эфир яблочной кислоты (образцы 2'–5') : 1,4-бутандиол.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б).

ствии в олигомере разветвленных участков с яблочной кислотой, образованных реакцией самоконденсации. В образцах 2'–5' таких пиков нет. Это дополнительно подтверждает, что при использовании в качестве сомономера эфира яблочной кислоты возможно образование линейного полиэфира.

Значения характеристической вязкости и молекулярной массы полученных образцов представлены в табл. 2, из которой видно, что при введении 20% яблочной кислоты (образец 3) и 10% ее эфира (образец 2') достигается максимальная ММ сополиэфира. Подобный максимум наблюдали в работе [27], но объяснения данному факту не было.

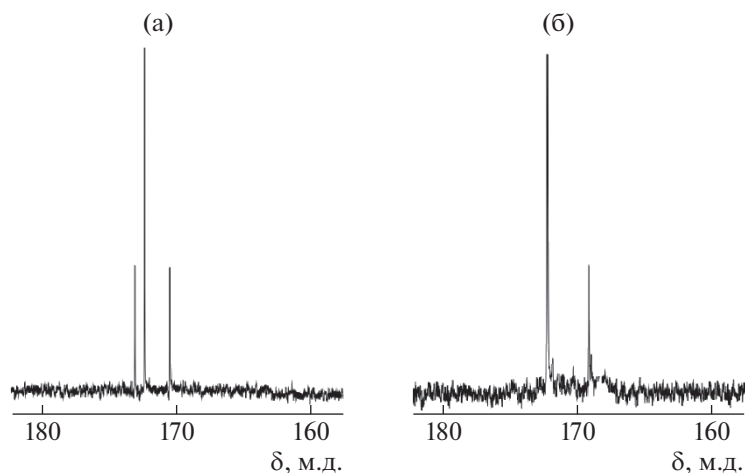


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б) при мольном соотношении 1 : 1.

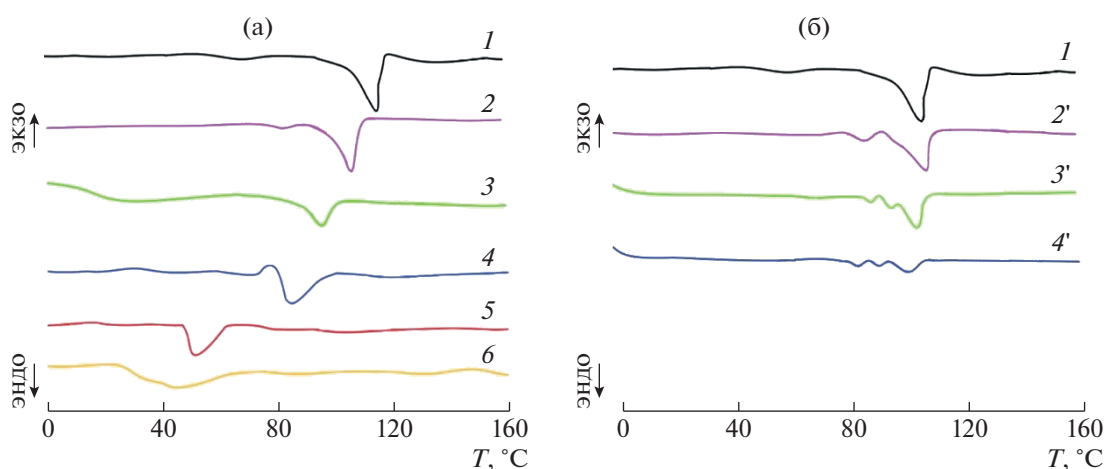


Рис. 4. ДСК-термограммы сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты (б) при первом цикле нагревания.

Увеличение ММ сополиэфиров при введении до 20% яблочной кислоты (образцы 1, 2) обусловлено увеличением скорости реакции за счет высокого значения константы диссоциации яблочной кислоты ( $pK_{a1} = 3.40$  и  $pK_{a11} = 5.11$ ). Снижение значения  $M_w$  сополиэфиров при дальнейшем повышении содержания яблочной кислоты можно связать с протеканием реакции ее самоконденсации и образованием менее реакционноспособных концевых вторичных гидроксильных групп.

Более низкие ММ полиэфиров с дибутиловым эфиром яблочной кислоты можно объяснить меньшей скоростью реакции переэтерификации. Свободные гидроксильные группы в полимерной цепи могут образовывать водородные связи, что приводит к увеличению вязкости реакционной

массы и снижению скорости диффузии мономеров [26].

На рис. 4 представлены термограммы образцов полиэфиров с различным содержанием яблочной кислоты (рис. 4а) и ее дибутилового эфира (рис. 4б), полученные методом ДСК при первом цикле нагревания.

Температура плавления полиэфира на основе янтарной кислоты и бутандиола-1,4 (образец 1) составила  $118^\circ\text{C}$ . Из термограмм следует, что с увеличением содержания фрагментов яблочной кислоты в сополимере диапазон плавления образцов расширялся и смещался в сторону более низких температур. Так, при равном соотношении исходных кислот (образец 5) температура плавления полиэфира снизилась до  $54^\circ\text{C}$ . При увеличении содержания сложного эфира значения

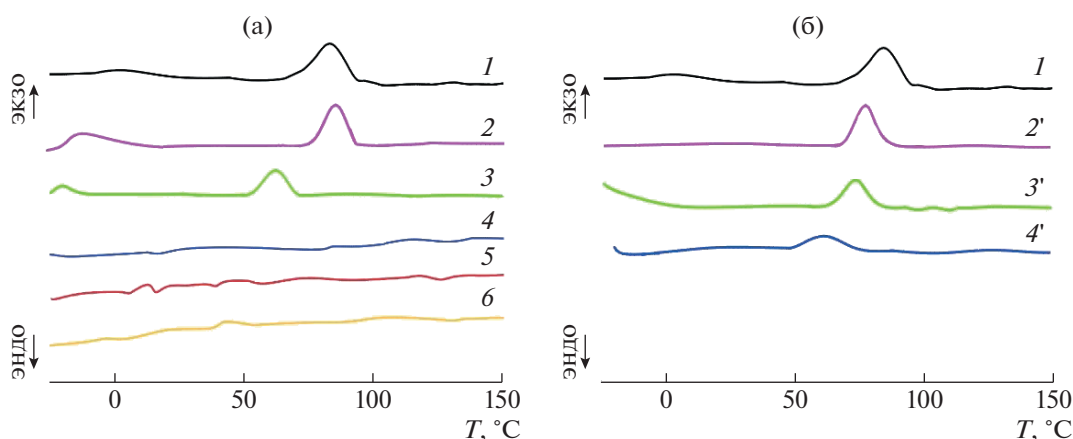


Рис. 5. ДСК-термограммы сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты (б) при первичном охлаждении.

температур плавления изменяются незначительно (образцы 2'–4'). Из-за низкой молекулярной массы образец полиэфира 5' был воскообразным, что не позволило определить его температуру плавления и кристаллизации.

По ДСК-термограммам охлаждения (рис. 5) видно, что пики кристаллизации анализируемых образцов становились менее резкими и более широкими с увеличением фрагментов яблочной кислоты. При мольном соотношении 2 : 1 (образцы 4 и 4') пик кристаллизации исчезает на кривых ДСК, что соответствует аморфной структуре полиэфиров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фрагменты яблочной кислоты снижают степень кристалличности полибутиленисукцината.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Яблочная кислота и ее сложный эфир являются пригодными мономерами для введения функциональных групп в структуру полиэфиров. Модификация полибутиленисукцината сложным эфиром яблочной кислоты приводит к небольшому уменьшению степени кристалличности полиэфира, а яблочной кислотой – к значительному снижению температуры кристаллизации. Степень кристалличности связана со структурой полимеров. Полиэфир со свободными гидроксильными группами без дополнительных стадий защиты может быть получен с дибутиловым эфиром яблочной кислоты в качестве сомономера. В результате модификации полибутиленисукцината яблочной кислотой помимо реакции по карбоксильным группам с введением боковой группы ОН может происходить разветвление основной цепи за счет побочной реакции – самоконденсации яблочной кислоты. Эти реакции протекают с равной долей вероятности.

Исследование ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) проведено на оборудовании центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета “Исследование физико-химических свойств веществ и материалов”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-08-01050 а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Q., Song M., Xu Y., Wang W., Wang Z., Zhang L. // *Progr. Polym. Sci.* 2021. V. 120. P. 101430.
2. Song H., Lee S.Y. // *Enzyme Microbiol Technol.* 2006. V. 39. P. 352.
3. Pateraki C., Patsalou M., Vlysidis A., Kopsahelis N., Webb C., Koutinas A.A., Koutinas M. // *Biochem. Eng. J.* 2016. V. 112. № 3. P. 285.
4. Georgousopoulou I.-N., Vouyiouka S., Dole P., Paspapyrides C.D. // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 128. P. 182.
5. Zhang J., Wang X., Li F., Yu J. // *Fibers Polymers.* 2012. V. 13. № 10. P. 1233.
6. Shirali H., Rafizadeh M., Taromi F. A. // *Macromol. Res.* 2015. V. 23. № 8. P. 755.
7. Zakharova E., Lavilla C., Alla A., Iarduya A.M. de Muñoz-Guerra S. // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 61. P. 263.
8. Xu J., Guo B.-H. // *Biotechnol. J.* 2010. V. 5. № 11. P. 1149.
9. Sheikholeslami S.N., Rafizadeh M., Taromi F.A., Shirali H., Jabbari E. // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 70.
10. Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 26. P. 12081.
11. Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Achilias D.S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. № 1. P. 31.
12. Parcheta P., Datta J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 155. P. 238.
13. Zhang K., Qiu Z. // *Polym. Testing.* 2020. V. 90. P. 106755.



14. Schrock A.K., Hamilton H.S.C., Johnson N.D., del Rosario C., Thompson B.D., Ulrich K., Coggio W.D. // *Polymer*. 2016. V. 101. P. 233.
15. Debuissy T., Pollet E., Avérous L. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 93. P. 103.
16. Sun Z., Jiang Z., Qiu Z. // *Polymer*. 2021. V. 213. P. 123197.
17. Bharathiraja B., Selvakumari I.A.E., Jayamuthunagai J., Kumar R.P., Varjani S., Pandey A., Gnansounou E. // *Sci. Total Environment*. 2020. V. 709. P. 136206.
18. Harun S., Luthfi A., Abdul P., Bukhari N., Jahim J. // *Value-Chain Biofuels*. 2022. P. 249.
19. He B., Bei J., Wang S. // *Polym. Adv. Technol.* 2003. V. 14. № 9. P. 645.
20. Wang J., Ni C., Zhang Y., Zhang M., Li W., Yao B., Zhang L. // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 115. P. 275.
21. Kajiyama T., Taguchi T., Kobayashi H., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 81. № 3. P. 525.
22. Yang R., Li M., Zhang X., Li J. // *Industr. Crops Products*. 2021. V. 169. P. 113648.
23. Yang R., Wang B., Li M., Zhang X., Li J. // *Industr. Crops Products*. 2019. V. 136. P. 121.
24. Yang T., Li W., Duan X., Zhu L., Fan L., Qiao Y., Wu H. // *PLOS ONE*. 2016. V. 11. № 9. P. e0162607.
25. Zhang S., Yang J., Liu X., Chang J., Cao A. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 2. P. 437.
26. Li G., Yao D., Zong M. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. № 4. P. 1123.
27. Wang H., Liu K., Chen X., Wang M. // *Chemosphere*. 2021. V. 272. P. 129543.
28. Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. // *Изв. вузов. Химия и хим технология*. 2021. Т. 64. № 5. С. 71.
29. Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. // *Тонкие хим. технологии*. 2020. Т. 2. № 15. С. 47.
30. Bikiaris D.N., Achilias D.S. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 17. P. 3677.
31. Kajiyama T., Taguchi T., Kobayashi H., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Bull.* 2003. V. 50. № 1. P. 69.
32. Kajiyama T., Kobayashi H., Morisaku K., Taguchi T., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 84. № 1. P. 151.

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:536.4:546.284

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ПИРОЛИЗА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**© 2022 г. Е. О. Фомин<sup>а,\*</sup>, Е. С. Трофимчук<sup>а</sup>, М. А. Москвина<sup>а</sup>, Н. И. Никонова<sup>а</sup><sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

\*e-mail: evgeniy\_fomin\_2000@bk.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 16.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Изучено влияние структурно-механической модификации по механизму крейзинга и композиционного состава пленок нанокompозитов на основе ПЭВП и высокодисперсных частиц диоксида кремния на термоокислительную деструкцию и пиролиз. Введение высокодисперсных частиц кремнезема в матрицу полимера приводит в условиях термоокислительной деструкции к снижению температуры начала интенсивной потери массы композитов примерно на 30°C и увеличению температурного интервала на 100°C. Для пиролитического разложения обнаружено, что композит ПЭВП–SiO<sub>2</sub> также начинает терять массу при более низких значениях температуры (ниже на 50°C). При помощи различных кинетических методов для обработки кривых термогравиметрического анализа, определена энергия активации каждой стадии процесса термоокисления и пиролиза для структурно отличных образцов на основе ПЭВП. В случае термоокислительной деструкции зависимость энергии активации от конверсии оказалась сложной, что отражает многостадийность процесса. При пиролизе энергия активации практически постоянна на всех стадиях процесса. С помощью метода Коутса–Редферна рассчитана энергия активации для разных моделей процессов и предложены наиболее вероятные механизмы термодеструкции и пиролиза образцов.

DOI: 10.31857/S2308113922700152

## ВВЕДЕНИЕ

Термостабильность полимеров и композитов на их основе является определяющей характеристикой при выборе областей их применения [1, 2]. В настоящее время термическая деградация пластиков рассматривается в качестве одного из важнейших методов переработки их в ценные химические продукты [3]. Известно, что в процессе пиролиза полиэтилена низкой и высокой плотности происходит образование различных фракций газообразных и жидких углеводородов со значительным выходом в зависимости от температуры и условий проведения процесса, которые можно задействовать в качестве химических продуктов для органического синтеза [4–6]. Кроме того, сжигание считается одним из основных методов утилизации трудно разлагаемых полимерных отходов [7]. Поэтому изучение процессов термической стабильности и пиролиза (кинетики процесса и термодинамики), а также анализ продуктов реакции в зависимости от температуры, скорости нагревания и состава композита представляется весьма актуальным. Подобные исследования позволят направленно регулировать процессы тер-

мического окисления и пиролитического расщепления полимерных цепей.

Один из подходов для решения задач такого плана заключается в использовании полимерных композиционных материалов с определенным уровнем взаимной дисперсности компонентов. Введение наночастиц неорганической природы в полимеры дает возможность изменять их физико-химические свойства (термостабильность, жесткость, электропроводность и т.д.) [8, 9]. Часто используемым наполнителем является диоксид кремния SiO<sub>2</sub>, благодаря своей экологичности и низкой стоимости. Кремнезем добавляют к промышленным крупнотоннажным полимерам для улучшения их механических и барьерных свойств, повышения термостабильности [10–13]. Такие материалы можно применять при производстве упаковки пищевых продуктов, в гибкой электронике или фармацевтической упаковке [14, 15].

Ранее было показано [16, 17], что введение наночастиц неорганической природы приводит к изменению термической стабильности полимер-

ной матрицы в зависимости от химической природы и дисперсности наполнителя. Например, высокодисперсные частицы металлов переменной валентности (Cu, Fe, Ti) обладают наибольшей каталитической активностью в реакции иницирования процессов деструкции полиолефинов, активизируя процесс распада гидроперекисей, способствуя уменьшению энергии активации реакции окисления со 115 до 70–75 кДж/моль [16]. Напротив, добавление 0.5 мас. % инертных диоксидов кремния и циркония в полиметилметакрилат повышает энергию активации термического разложения с 69 до 99 кДж/моль. Этот факт связывают с тем, что присутствие неорганического наполнителя в композите понижает подвижность полимерных цепей и действие свободных радикалов на основные цепи полимера [18]. Повышение термостабильности полипропилена в процессах термоокислительной деструкции в присутствии диоксидов кремния и титана было обнаружено авторами работы [19].

Полиэтилен относится к широко распространенному пластику (на него приходится 30% мирового рынка пластмасс [20]). Вследствие своих привлекательных физических и механических свойств, низкой цены, легкости в переработке растет его применение в различных секторах индустрии в виде пленок, волокон и матриц для полимерных композитов. Введение специальных наполнителей позволяет задействовать его для получения материалов с новыми функциональными свойствами [21]. Изучение термической стабильности нанокompозитов различного состава на основе мезопористых пленок ПЭВП и высокодисперсной фазы диоксида кремния, полученных с применением методологии крейзинга, и определение энергии активации процессов их пиролиза и термоокислительной деструкции, используя различные интегральные и дифференциальные математические методы анализа данных ТГА, составляет цель данной работы, и поставленная задача представляется актуальной.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористые полимерные матрицы и нанокompозиты получали на основе промышленной пленки ПЭВП (“Дорхимзавод”, Россия) с  $M_w = 2 \times 10^5$ , толщиной 75 мкм,  $T_{пл} = 130^\circ\text{C}$ , степенью кристалличности 70%. Одноосное растяжение исходных пленок ПЭВП в среде *n*-гептана (квалификация ч.д.а.; “Химмед”) проводили с помощью ручных зажимов со скоростью 25% в мин при 20–25°C до степени деформации 400%. После деформации пленки фиксировали по периметру в специальных рамках для предотвращения их низкотемпературной усадки. Пористую структуру образцов характеризовали величиной эффективной объемной пористости, которую определяли как отно-

шение приращения объема к конечному объему образца после растяжения. Визуализацию морфологии формирующихся пор осуществляли АСМ-методом [22].

Для получения нанокompозитов ПЭВП–SiO<sub>2</sub> синтез фазы наполнителя выполняли *in situ* непосредственно в порах полимерной матрицы по золь-гель-технологии. Для этого жидким кремнийорганическим прекурсором – сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (СПЭОС, синтезирован в Институте синтетических полимерных материалов РАН) с  $M_w = 3 \times 10^4$  (плотность 1.17 г/см<sup>3</sup>, вязкость 18.8 мПа с, эффективный диаметр молекул 2–5 нм) – или его растворами в изопропанол (квалификация х.ч.; “Химмед”) концентрации 5–25 мас. % пропитывали уже сформированные пористые пленки ПЭВП в течение 3 ч. Образцы с введенным прекурсором помещали в эксикатор над 10%-ным водным раствором HCl на 24–48 ч. Полученные пленки композитов промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные пористые и композиционные образцы отжигали при 100°C в течение 1 ч для удаления несвязанной воды и стабилизации геометрических размеров.

Структуру композитов изучали методом рентгеновской дифракции на приборе “Rigaku SmartLab” (CuK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.154$  нм) с вращающимся медным анодом. Рентгенограммы получали в режиме пропускания; применяли детектор “Pilatus 100k Dectris”, время экспозиции 1500 с. В качестве калибровочного стандарта использовали люполен. Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Fit2D и ImageJ.

Морфологические исследования выполняли методом ПЭМ на микроскопе марки “Leo-912 AB Omega” фирмы “K. Zeiss” (Германия). Предварительно из них получали ультратонкие срезы по методике ультрамикротомирования алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом “Reichert-Jung”, Германия), которые затем помещали на медные сетки, покрытые пленкой-подложкой из коллодия.

Процессы пиролиза и термоокислительной деструкции образцов изучали методом ТГА на приборе “TG50 MettlerToledo” с микровесами М3 в токе газа (азот или воздух соответственно) 200 мл/мин в динамическом режиме со скоростью 10, 20 и 30 К/мин в диапазоне от 35 до 700°C. Для этого из пленок вырубали образцы диаметром 6.5 мм, которые помещали в один слой в керамическую чашку. Термограммы обрабатывали в программе MetlerTC11. Для каждого типа образцов и скорости нагревания получали по три кривых, которые демонстрировали достаточно хорошую воспроизводимость: ошибка по шкале тем-

пературы не превышала  $\pm 5^\circ\text{C}$ , по шкале потери массы она составляла  $\pm 4\%$ .

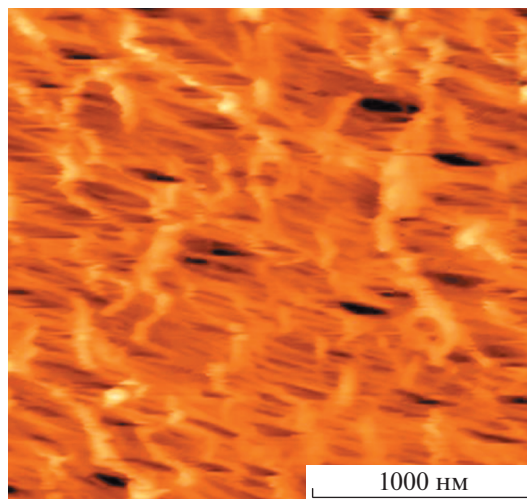
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структурно-морфологические исследования*

Термостабильность полимеров в процессах пиролиза и термоокислительной деструкции зависит не только от химической природы макромолекул, но и от структурных параметров, таких как степень кристалличности, ориентация кристаллитов, пористость и других [23, 24]. В настоящей работе проведены систематические структурно-морфологические исследования полученных пористых и композиционных образцов. Пористая структура пленки ПЭВП была сформирована в процессе одноосного растяжения в среде *n*-гептана. Ранее процесс одноосной деформации полимера в физически-активных средах был подробно изучен в работах [25–27], где показано, что его развитие происходит по механизму межкристаллитного крейзинга и сопровождается формированием пор. Методом АСМ была визуализирована структура пористой пленки ПЭВП при растяжении на 400% (рис. 1). Морфология такой пленки представляет собой систему разбросанных фибрилл, локализованных в межкристаллитных областях, между которыми обнаруживаются вытянутые в направлении растяжения анизотропные поры размером 20–30 нм (ширина)  $\times$  130 нм (длина). Величина эффективной объемной пористости подобных пленок составила около 40 об. %.

Деформация полимеров в физически-активных средах сопровождается развитием и формированием специфической фибриллярно-пористой структуры, и одновременно происходит ориентация макромолекул. Был определен фактор ориентации  $f_c$  по формуле  $f_c = (180^\circ - \Delta\phi_{1/2})/180^\circ$ , где  $\Delta\phi_{1/2}$  – полуширина азимутального распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в больших углах для рефлекса ПЭВП (110). Оказалось, что исходная пленка ПЭВП является слабо ориентированной:  $f_c$  составляет  $\sim 0.4$ . Растяжение приводит к значительному увеличению ориентации, и при степени деформации 400% значение  $f_c$  возрастает до 0.95, что указывает на формирование высоко ориентированной структуры.

Формирование специфической фибриллярно-пористой структуры в ПЭВП способствует не только ускорению процессов диффузии кислорода во внутрь полимера, в том числе при термоокислении, но и возможно «капсулированию» некоторого его количества внутри полимерной матрицы. Кроме того, создание пористой структуры заметно снижает теплопроводность полимерной пленки [27]. Таким образом, в процессе



**Рис. 1.** АСМ-изображение пористой пленки ПЭВП, деформированной по механизму межкристаллитного крейзинга на 400%.

создания пористой структуры в полимере через ориентационную вытяжку возникают два конкурирующих фактора, которые могут влиять на процессы деструкции, а именно, количество «капсулированного» кислорода определяется объемной пористостью и уменьшается с ростом ориентационного порядка. Можно рассматривать создание подобной пористой структуры по механизму крейзинга в качестве дополнительного фактора для регулирования термоокисления и пиролиза полимерных материалов. Ранее подобное разнонаправленное влияние этих параметров на процессы термоокислительной деструкции ПЭВП было отмечено в работе [28].

Нанокпозиционные материалы были получены путем синтеза частиц кремнезема непосредственно в объеме пор полимерных матриц по методике [12, 29]. Поскольку синтез кремнезема  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  происходит только в крейзах пористой полимерной матрицы, варьирование ее морфологии возможно путем изменения концентрации и природы прекурсора, что является эффективным подходом получения наполненных нанокпозиционных материалов с контролируемым распределением наночастиц неорганической природы в органической матрице. Как видно из микрофотографий ПЭМ тонких срезов (рис. 2), распределение кремнезема по объему полимера достаточно однородно.

При содержании второго компонента порядка 10 мас. % в объеме композита обнаруживаются мелкие дискретные наночастицы размером  $\sim 5$  нм, а также более крупные агрегаты размером 20–30 нм. При высоком содержании происходит формирование непрерывной фазы кремнезема

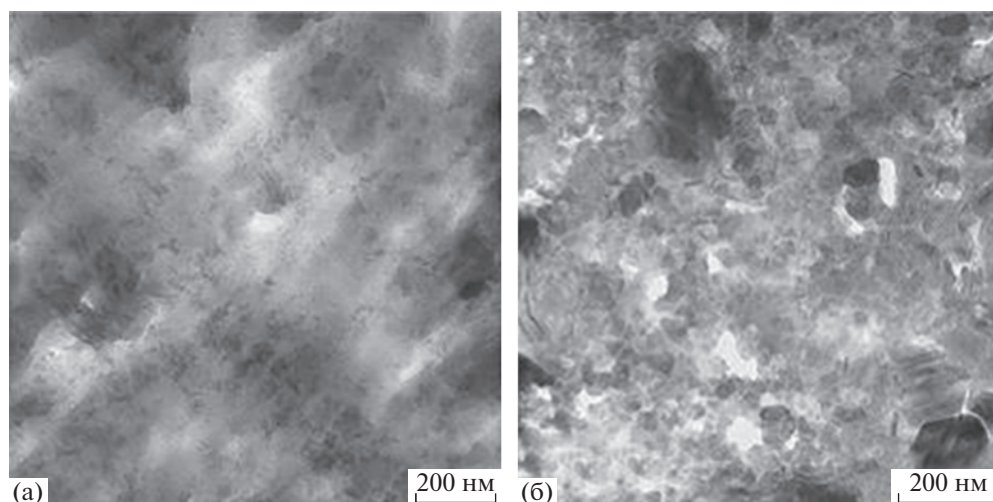


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ ультратонких срезов композитов на основе ПЭВП с содержанием  $\text{SiO}_2$  10 (а) и 60 мас. % (б).

типа сетки, составленной из частиц диаметром 15–25 нм.

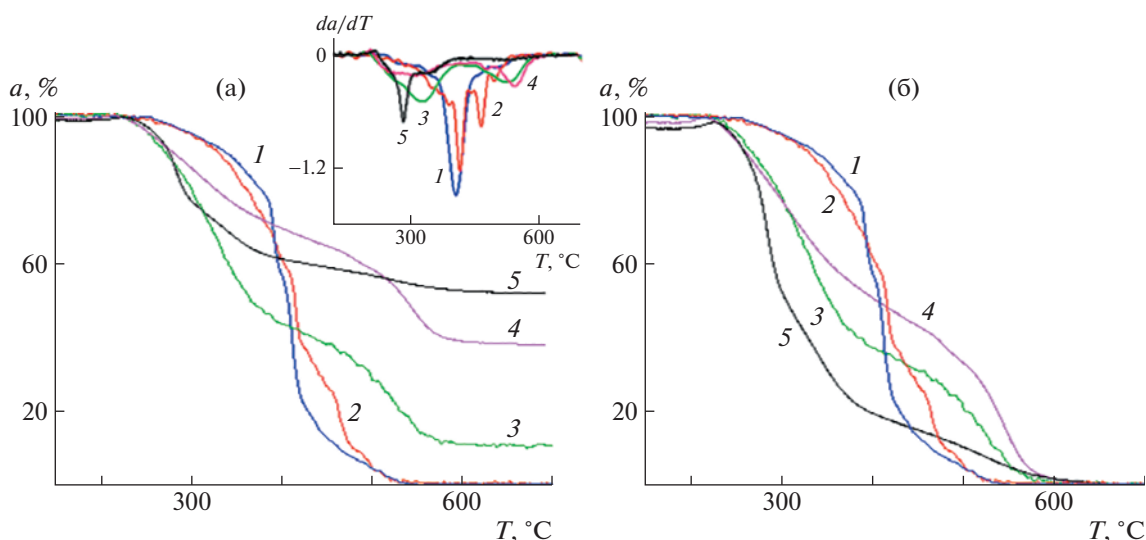
Таким образом, введение кремнезема, по-видимому, не нарушает высокодисперсную ориентированную структуру полимерной матрицы, однако заполняя поры, может влиять на ее газопроницаемость, теплопроводность и, следовательно, на ее способность к термоокислительной деструкции.

#### *Особенности термоокислительной деструкции*

К настоящему времени достаточно подробно изучены процессы деструкции при нагревании и определены механизмы разложения полиолефинов [30–32]. Упрощенный механизм окисления полиэтилена кислородом состоит из четырех стадий [31, 33]. На первой стадии инициирования наблюдается разрыв макромолекул под действием кислорода и образование пероксидных радикалов. Далее происходит перекисное окисление образца, соответствующее стадии роста цепного процесса. На третьей стадии разветвления цепи разлагаются пероксиды, а также более интенсивно разрываются связи С–С с образованием макрорадикалов и последующей передачей цепи, что приводит к формированию поперечных связей (сшивок), в том числе кокса. На последней стадии обрыва цепи реакция проходит по механизмам термоокислительной и термической деструкции сшитых структур. Более детальное описание термического окисления полиолефинов представлено в Приложении 1. В результате всех этих процессов образуются олигомерные и низкомолекулярные продукты, которые удаляются из полимерного материала, что приводит к уменьшению его массы.

На кинетику термодеструкции ПЭ (энергию активации, положение температурных интервалов различных стадий) могут влиять как молекулярная структура полимера и степень ориентации макромолекул, так и наночастицы  $\text{SiO}_2$ , включенные в матрицу образца. Действительно, ранее было обнаружено, что нанопористые матрицы ПЭВП, полученные по механизму крейзинга, горят без каплепадения с образованием кокса [28]. Такой процесс горения связывают как с возможной химической модификацией полимера в процессе его деформирования в физически-активной среде, так и со структурными перестройками полимера, сопровождающимися ориентацией и формированием пор. При этом было показано, что создание пористой структуры по механизму крейзинга смещает температуру начала процесса потери массы в область более низких значений температуры, а увеличение ориентации – в область более высоких значений.

На рис. 3а представлены термограммы, полученные при нагревании в атмосфере воздуха различных образцов ПЭВП (исходного и пористого) и композитов на его основе с содержанием кремнезема (в пересчете на  $\text{SiO}_2$ ) от 10 до 60 мас. %. Кривые ТГА исходной и пористой пленок ПЭВП различаются незначительно (рис. 3а, кривые 1 и 2). Они имеют схожий вид и характеризуются близкими температурными интервалами интенсивной потери массы. Возможно, это связано с тем, что полученные в данной работе пористые пленки со степенью деформации 400% обладают более высокой объемной пористостью (практически в 2 раза выше), чем описанные ранее в статье [28]. Поскольку пористость и ориентация влияют на положение температуры начала потери массы в разных направлениях, по-видимому, в данном



**Рис. 3.** Интегральные кривые ТГА до (а) и после (б) пересчета на содержание полимера в составе композита для исходной (1) и пористой (2) пленок ПЭВП, а также композитов ПЭВП–SiO<sub>2</sub> с содержанием SiO<sub>2</sub> 10 (3), 40 (4) и 60 мас. % (5). На вставке представлены дифференциальные кривые ТГА, полученные в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 К/мин.

случае эти два фактора нивелируют действие друг друга.

Существенные изменения наблюдаются для кривых ТГА композитов (рис. 3а, кривые 3–5), т.е. они приобретают более сложный, ступенчатый характер потери массы. По окончании их нагревания всегда остается твердый остаток белого цвета, который ранее был идентифицирован как SiO<sub>2</sub> [12], и количество которого пропорционально содержанию наполнителя в образце. Для более четкого понимания влияния содержания наполнителя на термоокислительную деструкцию матрицы ПЭВП экспериментальные кривые ТГА были перестроены с учетом содержания SiO<sub>2</sub> (рис. 3б). Видно, что в среднем скорость потери массы на любом участке кривых для всех композитов ниже или не превышает скорости потери для исходной или пористой пленки. При этом оказалось, что кривые для композитов с содержанием 10 и 40 мас. % SiO<sub>2</sub> достаточно близки и имеют схожий характер. Композит с наибольшим содержанием SiO<sub>2</sub> (60 мас. %) гораздо быстрее теряет массу в области достаточно низких значений температуры — до 400°C его потери в пересчете на полимер составляют порядка 80%. Возможно, это связано с более реакционноспособной тонкодисперсной фибриллярной структурой ПЭВП, которая сохраняет стабильность в присутствии высокой концентрации твердого наполнителя. Необходимо заметить, что независимо от состава композитов на кривых ТГА примерно в середине температурного интервала интенсивной потери массы (370–490°C) появляется участок, на котором скорость процесса значительно снижена.

Можно предположить, что это связано с образованием труднодоступного для кислорода коксового остатка в пористом SiO<sub>2</sub>, который сгорает при более высоких значениях температуры. Наиболее ярко выражена эта стадия для композита с максимальным содержанием наполнителя (рис. 3б, кривая 5). Такой участок обнаруживается на кривой ТГА пористой пленки ПЭВП в области 430–460°C (рис. 3б, кривая 2). Данный факт может также свидетельствовать об облегчении процесса коксования для структурно модифицированных образцов.

Математическая обработка термограмм была проведена несколькими кинетическими методами, описанными в Приложении 2. Температурные интервалы стадий процесса термоокислительной деструкции определены методом Коутса–Редферна [34, 35]. Для чего была построена зависимость  $\ln(g(x)/T^2)$  от  $1/T$  для каждой скорости нагревания и на этих кривых определены линейные участки. Температурные интервалы процесса термоокислительной деструкции и соответствующие им потери массы полимера приведены в табл. 1. Увеличение скорости нагревания в основном приводит к смещению интервалов в область более высоких значений температуры. Видно, что значения температуры начала и окончания процесса потери массы для исходной и деформированной пленок близки. При этом для исходного ПЭВП выделяется четыре температурных интервала, которые хорошо соответствуют ранее описанным стадиям процесса термоокислительной деструкции [31, 33]. Наиболее интенсивная потеря массы (порядка 60%) происходит на третьей

**Таблица 1.** Температурный интервал стадий термоокислительной деструкции образцов на основе ПЭВП при скорости нагревания 10 К/мин

Образец	Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %	Температурный интервал, °С	Потеря массы*, %
Исходный ПЭВП	0	250–280	5
		285–370	15
		375–425	60
		430–530	20
Пористый ПЭВП	0	250–300	6
		300–380	25
		390–420	30
		425–460	16
		465–530	23
Композит ПЭВП–SiO <sub>2</sub>	10	215–275	12
		280–360	41
		370–480	23
		490–580	24
	40	215–265	12
		270–365	31
		370–490	24
	60	500–620	33
		225–290	40
		300–380	38
		385–490	12
		500–620	10

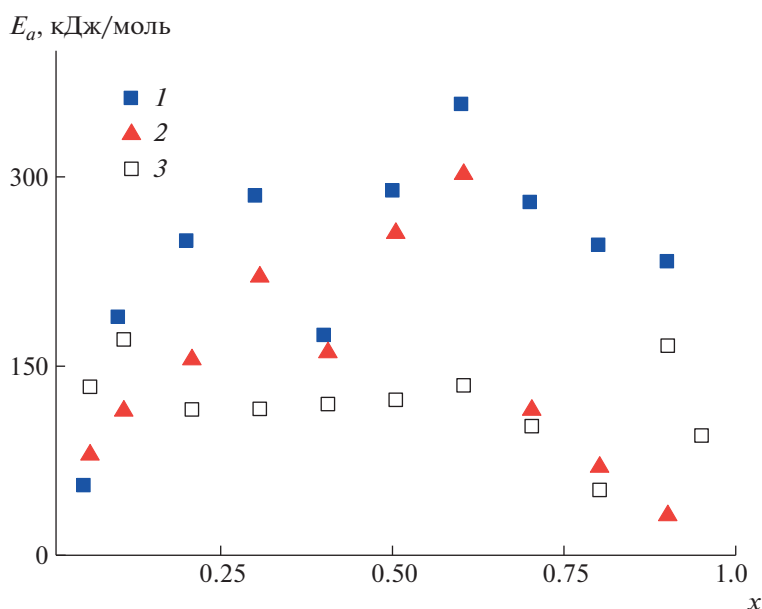
\*Данные представлены после корректировки на массу остатка после нагревания до 700°С.

стадии – разветвления окислительной цепи. Для пористой пленки температурные интервалы первых трех стадий такие же, как для исходной, однако уже на второй стадии (рост окислительной цепи) наблюдается достаточно интенсивная потеря массы. Особенностью термоокислительного процесса структурно модифицированной пленки является как бы разложение четвертой стадии процесса (формирование сшитых структур, кокса) на два температурных интервала. Можно предположить, что сначала происходит интенсивное образование кокса, который затрудняет доступ кислорода, поэтому скорость потери массы полимера снижается. Затем при более высоких значениях температуры начинается более интенсивный процесс, связанный с выгоранием образовавшегося коксового остатка.

Введение кремнезема в полимерную матрицу приводит к снижению температуры начала потери массы на 25–35°С, а весь процесс завершается примерно к 600°С. Это указывает на расширение температурного интервала процесса термоокислительной деструкции для композитов на 100°С по сравнению с исходной и пористой пленками

ПЭВП. Увеличение содержания диоксида кремния в образцах не приводит к существенному изменению температурных интервалов, однако меняется скорость потери массы на каждой из стадий. Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшие потери массы на четвертой стадии (33%) характерны для композита с содержанием 40 мас. % SiO<sub>2</sub>, что может указывать на максимальную способность данного материала к коксованию. В дальнейших исследованиях влияние высокодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> на кинетические параметры процессов деструкции анализированы и определены на примере композита с содержанием 10 мас. % кремнезема. При этом для расчетов использованы кривые, скорректированные с учетом содержания наполнителя в композите.

Для оценки энергии активации процесса термоокисления задействованы дифференциальный метод Фридмана и интегральные методы Флинна–Уолла–Озавы (FWO) и Киссинджера–Акахира–Суносе (KAS) [34, 35], описание которых дано в Приложении 2. Известно, что применение интегральных изоконверсионных методов приводит к ошибке при определении энергии актива-



**Рис. 4.** Зависимость энергии активации от конверсии для исходной (1) и пористой (2) пленки ПЭВП, а также композита ПЭВП–SiO<sub>2</sub> с содержанием 10 мас. % SiO<sub>2</sub> (3).

ции по сравнению с дифференциальными методами. Однако дифференциальные методы подвержены появлению значительных ошибок, когда  $dx/dT$  мало. Поэтому для получения наиболее достоверной информации необходимо комбинировать эти методы. В данной работе при построении зависимости энергии активации от конверсии использовано среднее значение энергии активации, рассчитанное тремя методами. Полученные результаты представлены на рис. 4. Также вычислена энергия активации  $\Delta E_a$  каждой стадии как разница между локальным минимумом и максимумом энергии (табл. 2). Дополнительно в работе были определены наиболее вероятные механизмы каждой стадии процесса деструкции изученных образцов. Для этого методом Коутса–Редферна была рассчитана энергия активации для стандартных функций  $g(x)$ , перечисленных в таблице Приложения 2, которые затем сравнивались с абсолютными значениями энер-

гии активации, определенными из экспериментальных данных. Символ (\*) в табл. 2 означает, что механизм нельзя описать одной моделью, так как ни одно значение энергии активации не совпадает с рассчитанной для определенного механизма. По-видимому, в этом случае реализуется несколько моделей, и энергия активации рассчитывается как сумма значений энергии активации для этих механизмов.

Как видно на рис. 4, для исходного и пористого образцов обнаруживается два максимума, а для композита – три. Положение максимумов для исходной и пористой пленок по оси конверсии совпадают (при  $x = 0.3$  и  $0.6$ ). Однако для исходной пленки, абсолютные значения энергии активации выше. Для композиционной пленки максимумы наблюдаются при  $x = 0.1, 0.6$  и  $0.9$ . Сопоставляя результаты, представленные в табл. 2, для исходной пленки наблюдаемые максимумы можно отнести к значениям энергии активации тре-

**Таблица 2.** Энергия активации и механизмы, описывающие стадии разложения образцов на основе ПЭВП

Стадия	ПЭВП			Пористый ПЭВП			ПЭВП–SiO <sub>2</sub>		
	Механизм	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta E_a$ , кДж/моль	Механизм	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta E_a$ , кДж/моль	Механизм	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta E_a$ , кДж/моль
1	S3	60 ± 5	60	*	80 ± 15	80	D1	170 ± 5	170
2	D	190 ± 5	135	D	115 ± 5	35	*	115 ± 10	–
3	F3/S5	285 ± 5	95	F1	220 ± 5	95	*	130 ± 10	20
4	*	360 ± 25	180	F3	300	140	F2	165 ± 5	115
				D	70 ± 10	–			



тьей и четвертой стадий деструкции (рис. 4, кривая 1), что соответствует разветвлению цепного процесса и обрыву кинетической цепи. При этом первые две стадии зарождения и развития цепи характеризуются относительно низкими абсолютными значениями энергии активации и небольшими потерями массы – конверсия меньше 0.2. По-видимому, это связано с тем, что процессы на третьей и четвертой стадиях невозможно описать каким-либо одним механизмом, а только их совокупностью, каждый из которых вносит свой вклад в абсолютное значение энергии активации. Нужно отметить, что определенные значения  $\Delta E_a$  каждой стадии деструкции исходной пленки ПЭВП, представленные в табл. 2, хорошо согласуются с данными работы [36].

Для пористого ПЭВП значения энергии активации при всех конверсиях ниже, чем для исходной пленки. Возможно, это связано с тем, что при плавлении пористой пленки воздух, содержащийся в порах, из-за высокой вязкости полимерного расплава ( $\sim 10^5$  Пз) “капсулируется” в объеме образца. Это приводит к росту количества доступных “активных” центров, где может происходить окисление полимера и образование перекисных радикалов. В этом случае стадии зарождения и роста окислительной цепи протекают быстрее и интенсивнее – так, потери массы для пористого образца на второй стадии больше на 10%, чем для исходного ПЭВП. На это же указывает очень низкая величина  $\Delta E_a = 35$  кДж/моль для второй стадии при схожих значениях для третьей и четвертой стадий с исходным образцом (табл. 2). Важно, что для структурно модифицированного пористого образца четвертая стадия обрыва окислительной цепи, сопровождающаяся образованием кокса с последующим его выгоранием, раскладывается на два температурных интервала, на каждом из которых протекает процесс, характеризующийся своей энергией активации.

Для композита ПЭВП– $\text{SiO}_2$  наибольшая энергия активации 170 кДж/моль соответствует стадии зарождения окислительной цепи, что может быть связано с пониженной газопроницаемостью наполненного материала, в котором образующаяся фаза кремнезема заполняет поры и может препятствовать проникновению воздуха внутрь образца. Для этой стадии процесс диффузии оказывается лимитирующим. Наименьшие величины энергии активации соответствуют второй и третьей стадиям, причем метод Коутса–Редферна не позволил их разделить. Это может свидетельствовать об облегчении процесса деструкции композита, сопровождающегося потерей массы, в присутствии наноразмерной фазы  $\text{SiO}_2$  с высокоразвитой поверхностью. Напротив, кремнезем, по-видимому, затрудняет выгорание кокса, обра-

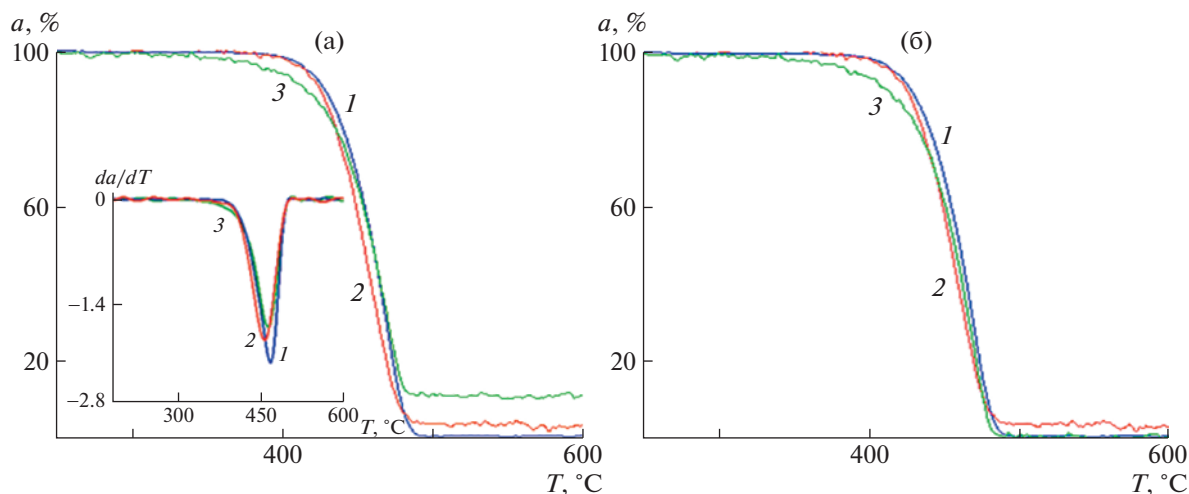
зовавшегося в его порах, что может приводить к некоторому росту энергии активации для четвертой стадии и замедлять процесс потери массы.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что создание пористой ориентированной структуры по механизму крейзинга и введение наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  способствуют снижению энергии активации термоокисления ПЭВП, а также позволяют перераспределять вклад каждой из стадий в общий процесс деструкции полимера, и это должно отражаться на составе конечных продуктов.

#### *Влияние структурно-механической модификации на процессы пиролитического разложения ПЭВП*

Исследования кинетики пиролитического разложения с анализом продуктов реакции и механизма дегградации являются важным инструментом для процессов рециклизации полимеров в промышленном масштабе [35]. Возможности контроля за выходом продуктов пиролиза как в качественном, так и количественном составе открывают новые перспективы утилизации пластиков. Систематический кинетический анализ процесса пиролиза представляется важным для установления механизмов дегградации. В настоящей работе изучен процесс пиролиза ПЭВП, модификация которого была проведена путем создания специфической ориентированной фибриллярно-пористой структуры по механизму крейзинга.

На рис. 5а представлены кривые ТГА, полученные при нагревании исходной и структурно модифицированной пленок ПЭВП и композита ПЭВП– $\text{SiO}_2$  в атмосфере азота. В таких условиях протекает термолиз полимерных цепей. Необходимо отметить, что построение кривой ТГА для композита с учетом содержания наполнителя не приводит к существенному ее изменению (см. рис. 3б, кривая 3) по сравнению с термоокислительной деструкцией. Видно, что пиролитическое разложение полимера начинается при температуре на 100–150°C выше, чем термоокисление. При этом композит теряет массу примерно на 50°C раньше, чем ненаполненные образцы. Причина до конца не ясна. Возможно, это связано гетерогенностью структуры композиционного образца, неодинаковой теплопроводностью и скоростью нагревания разных его частей. Пиролиз для всех образцов полностью завершается около 500°C. Обращает внимание тот факт, что для пористой пленки ПЭВП после пиролиза остается 4 мас. % твердого остатка. Это хорошо коррелирует с данными, полученными ранее в работе, где впервые обнаружено, что процесс горения пористых пленок ПЭВП происходит с образованием кокса [28]. На дифференциальных кривых ТГА (вставка на рис. 5а) для всех типов



**Рис. 5.** Интегральные кривые ТГА до (а) и после (б) пересчета на содержание полимера в составе композита для исходной (1) и пористой (2) пленок ПЭВП, а также композита ПЭВП–SiO<sub>2</sub> с содержанием 10 мас. % SiO<sub>2</sub> (3). На вставке представлены дифференциальные кривые ТГА, полученные в атмосфере азота при скорости нагревания 10 К/мин.

образцов обнаруживается только один пик. В литературе принято считать [34], этот факт может свидетельствовать о том, что процесс пиролиза формально протекает в одну стадию, хотя ничто не свидетельствует о механизмах этого процесса.

В табл. 3 указаны температурные интервалы пиролитического разложения исследованных образцов и температуры максимальной потери массы, которые оказались близки. При увеличении скорости нагревания, как и в случае термоокислительной деструкции, происходит смещение кривой ТГА в сторону более высоких значений температуры.

Для оценки энергии активации были использованы методы Фридмана, FWO и KAS. Для композита расчет выполнен с использованием кривых, скорректированных с учетом содержания SiO<sub>2</sub>. На рис. 6 представлены зависимости величин энергии активации от конверсии. Для исходной пленки ПЭВП видно, что энергия активации практически постоянна в диапазоне степеней конверсии от 0.1 до 0.9, и ее абсолютное значение составляет порядка 400–450 кДж/моль. Небольшие отклонения наблюдаются для начальных и конечных стадий реакции. Это может быть связано с ошибкой, которая проявляется в методе Фридмана при малых изменениях массы с температурой. Для пористой пленки ПЭВП суммарная энергия активации процесса пиролиза возрастает примерно в 1.5 раза до 600 кДж/моль. Это может быть связано с тем, что указанные методы позволяют рассчитать абсолютное значение энергии активации, которая складывается из значений энергии активации одновременно протекающих процессов по различным механизмам. В этом случае естественно предположить, что наличие

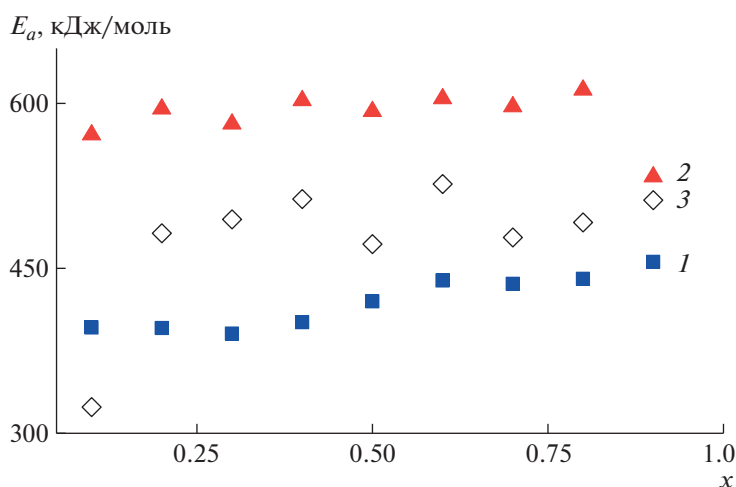
капсулированного кислорода в пористой матрице может приводить к появлению альтернативных механизмов деструкции в условиях пиролитического нагрева. Значения энергии активации, характерные для пиролиза нанокompозита ПЭВП–SiO<sub>2</sub>, находятся между  $E_a$  для исходной и пористой пленок и имеют небольшие локальные максимумы равные 515 и 525 кДж/моль при конверсиях  $x = 0.4$  и  $0.6$  соответственно.

Для определения наиболее вероятных механизмов пиролиза методом Коутса–Редферна были рассчитаны значения энергии активации для всех функций  $g(x)$ , перечисленных в таблице Приложения 2, для случаев скорости нагревания 10 К/мин. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Сопоставляя значения энергии активации для пиролиза ПЭВП (рис. 6) с расчетными значениями для различных механизмов реакции, можно предположить, что наиболее вероятными (лимитирующими, с наиболее высокой энергией активации) в данном случае является протекание диффузионных механизмов D. Для пористого образца и композита такое сопоставление провести

**Таблица 3.** Температурный интервал пиролиза и температура максимальной потери массы при скорости нагревания 10 К/мин образцов на основе ПЭВП

Образец	Температурный интервал, °С	$T_{\text{пик}}$ , °С
ПЭВП	395–490	465
Пористый ПЭВП	385–485	455
Композит ПЭВП–SiO <sub>2</sub> (10 мас. %)	340–485	460



**Рис. 6.** Зависимость энергии активации от конверсии для исходной (1) и пористой (2) пленки ПЭВП, а также композита ПЭВП-SiO<sub>2</sub> с содержанием 10 мас. % SiO<sub>2</sub> (3).

невозможно, что может свидетельствовать о более сложном механизме пиролиза в таких системах, и его нельзя описать одной моделью. По-видимому, это связано с параллельным протеканием нескольких процессов. Следует отметить, что в присутствии высокодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> с достаточно высокой удельной поверхностью все рассмотренные возможные модельные механизмы пиролиза (табл. 4) осуществляются легче, т.е. протекают со значительно меньшими значениями энергии активации (в среднем на 100 кДж/моль). Обнаруженные эффекты представляются важными с точки зрения переработки пластика на основе ПЭВП методом пиролитического разложения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияние специфической ориентированной фибриллярно-пористой структуры пленок ПЭВП, созданной по механизму крей-

зинга, и высокодисперсных частиц кремнезема на процессы термического окисления и разложения ПЭВП показало, что формирование пористой ориентированной структуры оказало незначительное влияние на термическую и термоокислительную стабильность полимера. Введение SiO<sub>2</sub> в полимерную матрицу приводит к существенному уменьшению температуры начала процесса термоокислительной деструкции и значительному увеличению (на 100°C) температурного интервала потери массы.

Зависимость энергии активации для термоокислительной деструкции от конверсии оказалась сложной, которую можно представить четырьмя стадиями. При этом для композита ПЭВП-SiO<sub>2</sub> на начальных стадиях лимитирующую роль начинают играть диффузионные процессы. Пиролитическое разложение формально описывается как одностадийный процесс, и для него значения энергии активации всех изученных образцов практически не зависят от конверсии.

**Таблица 4.** Энергия активации и механизмы, описывающие стадии разложения образцов на основе ПЭВП, рассчитанные методом Коутса-Редферна

ПЭВП		Пористый ПЭВП		ПЭВП-SiO <sub>2</sub>	
Механизм	$E_a$ , кДж/моль	Механизм	$E_a$ , кДж/моль	Механизм	$E_a$ , кДж/моль
R1	213	R1	215	R1	130
R2	229	R2	236	R2	157
R3	235	R3	243	R3	167
D1	437	D1	442	D1	272
D2	458	D2	468	D2	306
D3	466	D3	478	D3	313
F1	248	F1	259	F1	187

Введение высокодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> способствует значительному снижению температуры начала потери массы (на 50°C) в условиях пиролизического разложения и резкому уменьшению энергии активации для всех рассмотренных модельных механизмов этого процесса в рамках метода Коутса–Редферна. Однако для пористых пленок и композитов абсолютные значения E<sub>a</sub>, определенные методами Фридмана, FWO и KAS, значительно выше рассчитанных величин методом Коутса–Редферна, что указывает на сложный механизм пиролиза для структурно-модифицированных образцов.

Таким образом, структурно-механическая модификация полимеров по механизму крейзинга, сопровождающаяся созданием фибриллярно-пористой структуры, и синтез в порах высокодисперсной фазы SiO<sub>2</sub> открывают дополнительные возможности регулирования процессов термоокисления и пиролиза пластиков и нанокомпозитов на их основе с целью более эффективной утилизации. Вместе с тем изучение кинетики термического разложения полимеров является необходимым для возможности проведения их рециклизации.

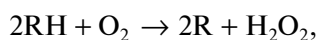
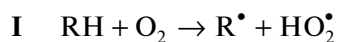
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 20-13-00178).

Авторы выражают благодарность А.М. Музафарову за предоставление прекурсора сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, А.О. Дудник за помощь в проведении исследований структуры пористой пленки ПЭВП методом АСМ и А.В. Бакирову за помощь в проведении исследований методом рентгеновской дифракции.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

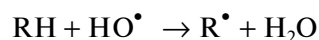
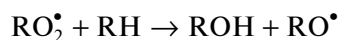
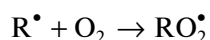
### Особенности термоокислительной деструкции полиэтилена

На первой стадии происходит разрыв полимерной цепи под действием кислорода и образование пероксидных радикалов, причем инициирование цепного механизма происходит в основном в аморфных частях полимера и его скорость зависит от диффузии в объем полимера:



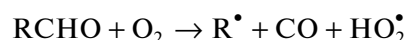
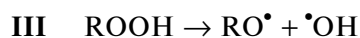
где RH – мономерное звено ~CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>~.

Далее возникает перекисное окисление образца, соответствующее стадии роста цепи. Оно также проходит без существенной деградации полимера и, главным образом, в аморфных участках на поверхностном слое:



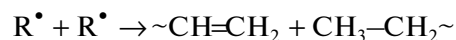
Кетоны и спирты являются основными продуктами на этих стадиях. Деполимеризация для полиэтилена маловероятна, однако в аэробных условиях виниленовые группы могут образоваться при диспропорционировании. Потеря массы на этих стадиях незначительна и в основном связана с удалением низкомолекулярных продуктов, а также с разложением гидропероксидов, которые изначально присутствуют в материале и образуются в ходе процесса.

На третьей стадии разветвления цепи разлагаются пероксиды – основной процесс, также видно разложение полимера через разрыв связи C–C с образованием макрорадикалов и последующей передачей цепи, приводящей к поперечному сшиванию полимера и формированию сети разветвленных связей:



Низкая концентрация кислорода внутри полимерной матрицы, и, следовательно, присутствие небольшого количества концевых пероксидных групп, увеличивающих скорость рекомбинации, также приводит к поперечному сшиванию полимера.

На стадии обрыва цепи реакции IV проходят как по термоокислительной (1), так и по термической деструкции (2). Энергия активации на этой стадии максимальна и составляет 190–210 кДж/моль, что соизмеримо с энергией обрыва цепи при анаэробном термическом разложении.



В результате всех этих процессов образуются олигомерные и низкомолекулярные продукты, которые удаляются из материала. Смещение температур относительно максимума потери массы вызвано образованием кокса на поверхности образца при его термической деструкции.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Методы описания кинетики термической деструкции полимеров

При описании кинетики термической деструкции полимеров обычно предполагается, что скорость разложения полимера пропорциональна концентрации прореагировавшего материала:

$$\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dx}{dT} = K(T) f(x), \quad (1)$$

где  $x$  – степень превращения реакции,  $\beta$  – скорость нагревания. Константа скорости определяется по уравнению Аррениуса:

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Здесь  $E_a$  – энергия активации,  $A$  – предэкспоненциальный множитель. Тогда подставляя равенство (2) в уравнение (1), получим:

$$\beta \frac{dx}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(x) \quad (3)$$

**Метод Фридмана.** Если прологарифмировать выражение (3), то из него легко получить энергию активации в широком диапазоне степени превращения, построив график зависимости  $\ln\left(\beta \frac{dx}{dT}\right)$  от  $1/T$  при постоянном  $x$ :

$$\ln\left(\beta \frac{dx}{dT}\right) = \ln \quad (4)$$

С помощью этого метода можно установить, как протекает реакция: быстро (автокатализ) или медленно (лимитирует диффузия). Также с помощью метода Фридмана можно определить стабильность процесса.

**Метод Киссинджера–Акахира–Суносе (KAS).** Равенство (3) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

При интегрировании этого выражения с условием, что при  $x = 0$  и  $T = T_0$ , получим:

$$g(x) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Уравнение (6) можно проинтегрировать только в том случае, если предположить, что  $A$ ,  $E_a$ ,  $f(x)$  не зависят от  $x$ . Метод KAS основан на приближении Пальто–Редферна, согласно которому

$$p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong \frac{e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \quad (7)$$

Логарифмируя выражение (6) и подставляя в него равенство (7), получим

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(x)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Далее построив график зависимости  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  от  $1/T$  при  $x = \text{const}$ , можно установить энергию активации по наклону прямой.

**Метод Флинна–Уолла–Озавы (FWO).** Этот метод очень похож на метод KAS за исключением того, что здесь использовано приближение Дойля:

$$\ln\left(p \frac{E_a}{RT}\right) \cong -5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Тогда равенство (8) преобразуется к виду

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Главным преимуществом метода FWO является то, что кажущиеся значения энергии активации могут быть определены без знания конкретных функций  $f(x)$  и  $g(x)$ .

**Метод Коутса–Редферна.** Этот метод использует асимптотическое приближение, что  $2RT/E_a \ll 1$ , тогда равенство (6) можно преобразовать к виду

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Известно, что использование интегральных изоконверсионных методов (FWO, Коутс–Редферн) может привести к переоценке энергии активации по сравнению с дифференциальными методами. Однако дифференциальные методы подвержены появлению значительных ошибок, когда  $dx/dT$  мало. Кроме того, эти методы не дают представления о механизме реакции. Для получения достоверной информации необходимо комбинировать эти методы.

Алгебраические выражения функций наиболее распространенных механизмов реакции

Механизм	$f(x)$	$g(x) = \int \frac{1}{f(x)} dx$
R1 – реакция нулевого порядка	1	$x$
R2 – двухмерная реакция на границе	$2(1-x)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1-x)^{\frac{1}{2}}$
R3 – трехмерная реакция на границе	$3(1-x)^{\frac{2}{3}}$	$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$
D1 – диффузия	$\frac{1}{2x}$	$x^2$
D2 – двухмерная диффузия	$-\frac{1}{2 \ln(1-x)}$	$(1-x) \ln(1-x) + x$

D3 – трехмерная диффузия	$\frac{3}{2((1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1)}$	$\left(1 - \frac{2}{3}x\right) - (1-x)^{\frac{2}{3}}$
S1 – степенной закон	$\frac{1}{4x^4}$	$\frac{1}{x^4}$
S2	$\frac{1}{3x^3}$	$\frac{1}{x^3}$
S3	$\frac{1}{2x^2}$	$\frac{1}{x^2}$
S4	$\frac{3}{2}x^{\frac{2}{3}}$	$\frac{2}{x^3}$
S5	$\frac{4}{3}x^{\frac{3}{4}}$	$\frac{3}{x^4}$
F1 – реакция первого порядка	$1-x$	$-\ln(1-x)$
F2 – реакция второго порядка	$(1-x)^2$	$\frac{1}{1-x}$
F3 – реакция третьего порядка	$(1-x)^3$	$\frac{1}{(1-x)^2}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sudip R., Ralph P.C.* // Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition) / Ed. by M. Kutz. Norwich: William Andrew Publ., 2018.
2. *Koo J.* // Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.
3. *Abbas-Abadi M.S.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2021. V. 143. № 300. P. 2867.
4. *Kumar S., Singh R.K.* // J. Pet. Eng. 2013. V. 2013. P. 1.
5. *Diaz-Silvarrey L.S., Zhang K., Phan A.N.* // Green Chem. 2018. V. 20. № 8. P. 1813.
6. *Zhao D., Wang X., Miller J.B., Huber G.W.* // Chem. Sus. Chem 2020. V. 13. № 7. P. 1764.
7. *Evode N., Qamar S.A., Bilal M., Barceló D., Iqbal H.M.N.* // Case Stud. Chem. Environmental Eng. 2021. V. 4. P. 8.
8. *Yashas Sh.R., Shahmoradi B., Wantala K., Shivaraju H.P.* // Polymer. 2021. V. 233. P. 1.
9. *Darwish M.S.A., Mostafa M.H., Al-Harbi L.M.* // J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 3. P. 32.
10. *Zou H., Wu S., Shen J.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 9. P. 3893.
11. *Mittal V.* // Materials. 2009. V. 2. № 3. P. 992.
12. *Nikonorova N.I., Trofimchuk E.S., Meshkov I.B., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Muzafarov A.M.* // Nanotechnol. Russ. 2015. V. 10. № 11–12. P. 888.
13. *Lee D.W., Yoo B.R.* // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 38. P. 1.
14. *Zhang M., Biesold G.M., Choi W., Yu J., Deng Y., Silvestre C., Lin Zh.* // Mater. Today. 2022. (in press.)
15. *Guo Q., Zhang X.* // Compos B. Eng. 2021. V. 227. P. 1.
16. *Брык М.Т.* Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
17. *Król-Morkisz K., Pielichowska K.* // Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 405.
18. *Wang H., Xu P., Zhong W., Shen L., Du Q.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 87. № 2. P. 319.
19. *Trofimchuk E.S., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Grokhovskaya T.E., Nikonorova N.I., Strembitskaya A.L., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 13.
20. *Wang C., Liu Y., Chen W., Zhu B., Qu S., Xu M.* // J. Ind. Ecology. 2021. V. 25. № 5. P. 1300.
21. *Visakh P.M., Morlanes M.J.M.* Polyethylene Based Blends, Composites, and Nanocomposites. Wiley Scrivener Publ. LLC, 2015.
22. *Roenko A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Armeev G.A., Nikonorova N.I., Nikolaev A.Yu., Volynskii A.L.* // Polymer Science A. 2021. V. 62. № 5. P. 471.
23. *Shibryaeva L., Popov A., Zaikov G.* // Thermal Oxidation of Polymer Blends the Role of Structure. London: CRC Press, 2006.
24. *Gijsman P.* // e-Polymers. 2008. V. 8. № 1. P. 65.
25. *Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 3. P. 1129.
26. *Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu., Nazarov A.I., Dolgova A.A., Volynskii A.L.* // Polymer. 2020. V. 186. P. 1.
27. *Arzhakova O.V., Nazarov A.I., Solovej A.R., Dolgova A.A., Kopnov A.Y., Chaplygin D.K., Tyubaeva P.M., Yarysheva A.Y.* // Membranes. 2021. V. 11. № 11. P. 834.
28. *Trofimchuk E.S., Yablokova M.Yu., Nikonorova N.I., Antonov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 7–8. P. 190.
29. *Trofimchuk E.S., Meshkov I.B., Kandlina M.N., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Malysheva I.A., Moskvina M.A., Grabovenko F.I., Volynskii A.L.* // Macromol. Mater. Eng. 2019. V. 304. № 11. Art. 1900430.
30. *Costa L., Bracco P.* // Mechanisms of Crosslinking, Oxidative Degradation and Stabilization of UHMWPE. Burlington: Academic Press, 2009. Ch. 21.
31. *Gardette M., Perthue A., Gardette J.-L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 11. P. 2383.
32. *Shibryaeva L.* // Polypropylene / Ed. by F. Dogan. Croatia: Rijeka, 2012. P. 63.
33. *Bolbukh Y., Kuzema P., Tertykh V., Laguta I.* // J. Therm. Anal. Cal. V. 94. № 3. 2008. P. 727.
34. *Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A.* // Ener. Conv. Manage. 2010. V. 51. № 7. P. 1363.
35. *Mortezaeikia V., Tavakoli O., Khodaparasti M.S.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021. V. 160. P. 105340.
36. *Bolbukh Y., Kuzema P., Tertykh V., Laguta I.* // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 94. № 3. P. 727.

УДК 541.64:547.39

## НОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПРЕКУРСОР УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА, АКРИЛАМИДА И АЛКИЛАКРИЛАТОВ

© 2022 г. Н. М. Максимов<sup>a</sup>, Р. В. Томс<sup>b</sup>, М. С. Балашов<sup>b</sup>, А. Ю. Гервальд<sup>b</sup>, Н. И. Прокопов<sup>b</sup>,  
А. В. Плуталова<sup>c</sup>, М. С. Кузин<sup>d</sup>, И. Ю. Скворцов<sup>d</sup>, В. Г. Куличихин<sup>d</sup>, Е. В. Черникова<sup>c,d,\*</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, Россия

<sup>b</sup> МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

<sup>c</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

<sup>d</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: chernikova\_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Впервые полимеризацией с обратимой передачей цепи под действием дибензилтретиокарбоната осуществлен контролируемый синтез терполимеров акрилонитрила с акриламидом и алкилакрилатом близкого состава с разными алкильными заместителями (метил, бутил, 2-этилгексил и лаурил). Исследование термического поведения терполимеров в инертной атмосфере позволило определить энергию активации ионной циклизации, составляющую ~80 кДж/моль и не зависящую от природы алкилакрилата. Механизм химических превращений в терполимерах при изотермическом нагревании при 250°C не отличается от известного для бинарных сополимеров акрилонитрил–акриламид и акрилонитрил–алкилакрилат. При этом скорость формирования полисопряженной структуры выше по сравнению с аналогичными терполимерами с акриловой кислотой. В ряду алкилакрилатов степень стабилизации изменяется следующим образом: метилакрилат < бутилакрилат ≈ 2-этилгексилакрилат < лаурилакрилат. Для синтезированных терполимеров определены концентрационные границы разбавленных, полуразбавленных и концентрированных растворов.

DOI: 10.31857/S2308113922700127

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается интенсивное расширение областей применения углеродных волокон для создания композиционных материалов разного назначения: от авиационной, космической и автомобильной техники до спортивного инвентаря, материалов и изделий для энергетики, медицины, строительства и т.д. [1–4]. Традиционные источники для получения углеродных волокон – (со)полимеры акрилонитрила (АН), целлюлоза, нефтяные и каменноугольные пеки [5]. Среди них наибольший интерес вызывают сополимеры АН, состав и ММ которых легко регулировать в ходе синтеза, что позволяет изменять реологические характеристики их прядильных растворов, управлять температурным интервалом термостабилизации и механическими характеристиками прекурсоров углеродных волокон.

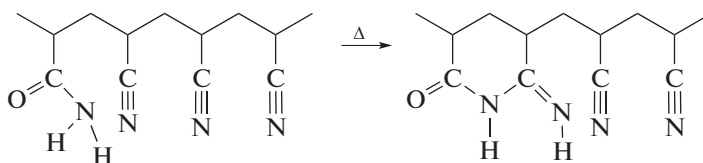
Свойства конечного углеродного волокна определяются характеристикам прекурсора и параметрами его окисления и карбонизации. В связи с этим выбор состава сополимера для получения ПАН-прекурсора, обладающего хорошим сродством к растворителю и способностью к формированию лестничной структуры в широком диапазоне температур, является важной и актуальной задачей. Традиционно ее решают, используя два типа сомономеров – ускоряющих циклизацию и повышающих гибкость цепи. Функцию внутреннего пластификатора обычно выполняют алкилакрилаты, инертные по отношению к реакции циклизации [6–10]. Наиболее часто в качестве мономеров, ускоряющих циклизацию, выступают непредельные карбоновые кислоты (акриловая, метакриловая и итаконовая кислота) [11–13]. Таким же свойством обладает и акриламид, однако его применяют реже [14]. Действи-

тельно, множество работ посвящено бинарным и тройным сополимерам АН с виниловыми кислотами [12, 15–28] и существенно меньше сополимерам с акриламидом.

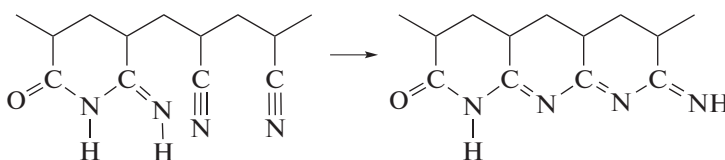
Первые упоминания о способности акриламида ускорять циклизацию АН появились в работе [14], а затем последовал цикл работ М.М. Coleman, G.T. Sivy [29–32], в котором детально обсуждалось влияние акриламида на механизм циклизации АН. Используя коммерческий образец фирмы “Monsanto”, содержащий 4 мас. % акриламида, авторы показали, что сразу после нагревания сополимера до 200°C при пониженном давлении в ИК-спектре не наблюдается никаких видимых изменений, но затем достаточно быстро развивается система полисопряженных связей, аналогичная той, которая формируется в ПАН при более высокой температуре [29]. При 160°C

этому предшествует индукционный период продолжительностью около 1 ч, после чего циклизация развивается лавинообразно, даже быстрее, чем при применении метакриловой кислоты. При 130°C длительность индукционного периода превышает 4 ч. Более подробные исследования были проведены при 160°C [30]. По окончании индукционного периода начинает резко падать интенсивность полос нитрильной и амидной групп при 2240 и 1685 см<sup>-1</sup> соответственно. Одновременно появляются полосы при 1610 и 1580 см<sup>-1</sup>, характерные для чистого ПАН, и новая полоса при 1220 см<sup>-1</sup>. Анализ изменений в спектральных характеристиках позволил авторам высказать предположения о следующем механизме формирования лестничной структуры в сополимере.

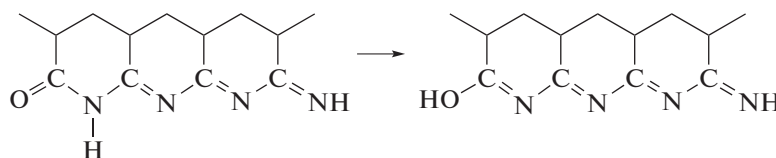
### 1. Образование иминоглутаровой структуры при реакции амидной группы с нитрильной



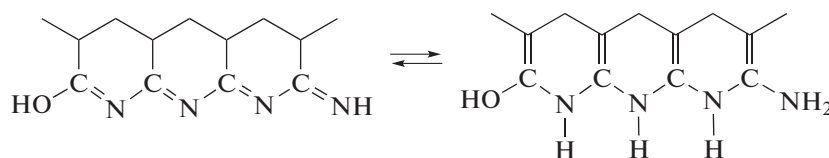
### 2. Анионный механизм циклизации



### 3. Перегруппировка



### 4. Перегруппировка

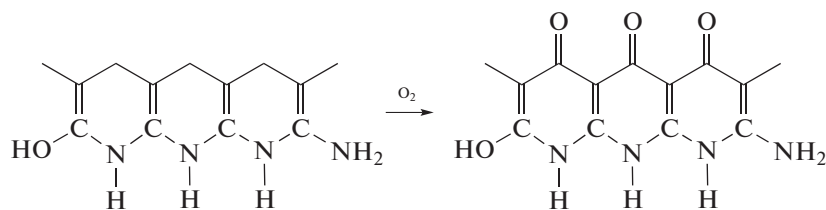


Инициирование циклизации экзоциклическим имином (стадия 1) предпочтительно благодаря его высокой нуклеофильности. Кроме того, циклизацию может инициировать гидроксильная группа, появившаяся на стадии 3. В пользу протекания стадии 3 свидетельствует отсутствие сигнала карбонильной группы при ~1700 см<sup>-1</sup>. Напротив, такой сигнал регистрируется при использовании

метакриловой кислоты вместо акриламида. С протеканием данной реакции может быть связано и появление полосы при 1220 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к колебаниям группы С–О.

5. Наконец, при взаимодействии с кислородом образуется хорошо известная для ПАН структура пиридонового типа:





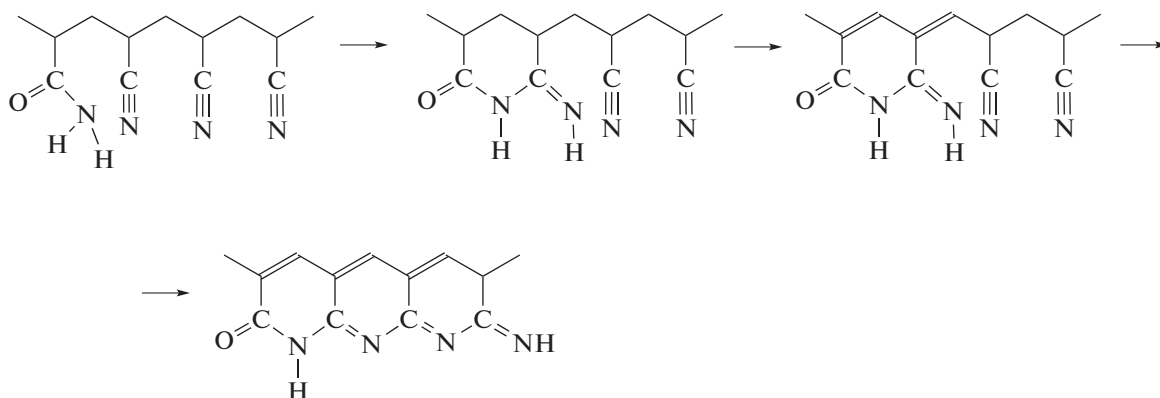
Наряду с этим в работе [14] был предложен радикальный механизм циклизации сополимера АН и акриламида. Однако авторы изучали процесс циклизации при более высокой температуре – 200°C.

В развитии указанных работ было исследовано термическое поведение сополимеров АН и акриламида разного состава (от 2.9 до 18.2 мол. %), полученных суспензионной полимеризацией, при пониженном давлении в интервале температур 160–200°C [31]. Авторы обнаружили, что существует некоторое критическое содержание звеньев акриламида, при котором скорость расщепления нитрильных групп перестает зависеть от состава сополимера при 200°C. Так, она практически постоянна для сополимеров с содержанием акриламида 5–18 мол. % и существенно меньше при содержании акриламида 2.9 мол. %. Аналогичные закономерности имели место при 160°C. Однако количество сомономера оказывает влияние на развитие системы полисопряженных связей: чем ниже доля акриламида в сополимере, тем ярче окраска продукта термообработки. Возможные причины данного явления – влияние распределения звеньев в цепи и стереохимии (доли изотактических последовательностей).

Иное поведение этих же сополимеров наблюдалось при термообработке на воздухе [32]. Отличия заключались в том, что полосы при 1610 и

1585 см<sup>-1</sup> появляются при нагревании полимера при 200°C через некоторое время, а не сразу. Напротив, полоса при 3480 см<sup>-1</sup>, отвечающая аминогруппе расходуется очень медленно. Авторы считают, что на воздухе происходит конкуренция двух процессов: внутримолекулярной циклизации и межмолекулярной реакции сшивания, вслед за которыми идут окислительные процессы.

В более поздней работе [33] было проведено сравнительное исследование термического поведения на воздухе ПАН, сополимера АН с метакриловой кислотой (1.5 мас. %) и с акриламидом (2 мас. %). Для сополимера с акриламидом наблюдали короткий индукционный период: 5 мин при 215°C, ~2.5 мин при 230°C и менее 1 мин при 250°C. На основании анализа кинетики изменения интенсивности полос поглощения авторы сделали вывод о том, что на воздухе ускоряется реакция дегидрирования, а не циклизации. Во время индукционного периода амидные группы взаимодействуют с соседними нитрильными группами с образованием циклических структур, и по достижении их некоторой критической концентрации запускается процесс образования сопряженных ароматических структур, который начинается с дегидрирования и продолжается за счет циклизации:



В ряде более поздних работ при анализе термического поведения сополимеров АН и акриламида получили близкие результаты [34–38]. Авторы использовали сополимеры, синтезированные осадительной и суспензионной полимеризацией

[34, 36, 37], полимеризацией в ДМСО [38] и полученные гидролизом азотной кислотой [35]. Разные методы синтеза и составы исходной мономерной смеси приводят к отличию не только в составе сополимеров, но и в распределении звеньев

АН и акриламида в цепи, их ММ и ММР. Это затрудняет установление общей корреляции между химической структурой сополимеров и их термическим поведением. Например, в работе [34] было показано, что при повышении доли акриламида в сополимере до 23.7 мол. % происходит смещение экзотермических пиков уже в область высоких температур. В работе [36] было обнаружено, что с ростом доли акриламида температура начала циклизации и тепловой эффект реакции, отнесенный к температурному интервалу ее протекания ( $\Delta H/\Delta T$ ) проходят через минимум. Химические изменения в структуре нановолокон при 180°C на воздухе, полученных электроформованием сополимера АН–акриламид (15 мас. %) из раствора в N,N-диметилацетамиде, оказались аналогичными сополимеру с 2 мас. % акриламида при 215–230°C [37]. Параметры ионной и радикальной циклизации определены в работе [38]. Авторы обнаружили значительное понижение значения энергии активации  $E_a$  ионной циклизации от 96 и 52 кДж/моль при увеличении содержания акриламида на 1.8 мол. % (от 3.6 до 5.4), при этом величина  $E_a$  радикальной циклизации для указанных сополимеров вначале резко возрастает до 338, а затем падает до 183 кДж/моль. При термообработке на воздухе картина практически не изменяется, за исключением повышения на 10°C температуры начала ионной циклизации, что коренным образом отличается от остальных литературных данных.

Таким образом, акриламид можно рассматривать перспективным мономером для получения прекурсоров на основе ПАН, поскольку по своему термическому поведению сополимеры АН с акриламидом не уступают сополимерам АН с виниловыми кислотами.

Еще меньше данных известно о реологии растворов сополимеров АН и акриламида. Так, в работе [39] предпринята попытка найти корреляцию между температурой синтеза сополимеров, их поведением в растворе ДМСО и термическим поведением. В исследуемых системах с повышением температуры полимеризации происходило уменьшение ММ и выхода сополимера, однако его состав не изменялся (5.6 мол. %). Естественно, что уменьшение ММ полимера приводило к понижению вязкости. Энергия активации вязкого течения составила 24.4 кДж/моль. Одновременно с этим начало ионной циклизации смещалось в область низких температур, а циклизация по радикальному механизму протекала в одном и том же температурном интервале. В работе [40] рассмотрено влияние деаэрации (вакуумирования) на поведение растворов сополимеров АН и акриламида (1 мас. %) в ДМСО. Вязкость растворов сополимеров возрастает при увеличении продолжительности вакуумирования независимо от

температуры. Наиболее заметный рост вязкости наблюдается при понижении температуры. При вакуумировании неожиданно существенно сужается ММР сополимеров, что проявляется тем сильнее, чем выше температура и глубже вакуум: величина  $\bar{D}$  понижается от ~4–5 до ~2–3, что, вероятно, вызвано частичной деструкцией полимера. При этом плотность и прочность волокон на разрыв, их разрывное удлинение возрастают, а волокна становятся более однородными при повышении температуры деаэрации. Влияние разных факторов на стабильность 12% и 18%-ных растворов сополимеров АН и акриламида (2 мол. %) рассмотрено в работах [41, 42]. Так, вязкость растворов сополимеров в ДМСО при 40°C сохранялась при увеличении скорости перемешивания, возрастала при добавлении воды, незначительно понижалась при добавлении ДМФА и проходила через минимум при добавлении солей [41]. В ДМФА энергия активации вязкого течения составляет ~27 кДж/моль, а добавка солей (0.02 моль/л) незначительно ее понижают [42].

В упомянутых выше работах использованы сополимеры с широким ММР. В единственной работе [43] описан синтез и свойства сополимеров АН и акриламида с узким ММР, а также с бимодальным ММР, полученными полимеризацией по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) с низкомолекулярными и полимерными тритиокарбонатами. Оказалось, что в сополимерах, синтезированных методом ОПЦ, вклад ионной циклизации существенно выше, чем радикальной, и циклизация начинается при температуре на 10–20°C выше в отличие от классических сополимеров того же состава. Вязкость растворов сополимеров с узким и бимодальным ММР, полученных методом ОПЦ, ниже, чем вязкость классических сополимеров той же ММ, а область ньютоновского течения шире.

Таким образом, развивая исследования в области синтеза методом ОПЦ и изучения свойств сополимеров АН, в настоящей работе были изучены терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов, не описанные в литературе. Ранее мы показали, что аналогичные терполимеры, в которых вместо акриламида используется акриловая кислота, могут быть перспективными для создания ПАН-прекурсора, перспективного в получении высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна [44]. В связи с этим сравнительное исследование закономерностей образования терполимеров с акриламидом и их свойств, на наш взгляд, позволит оценить перспективность применения для этих целей акриламида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%), метилакрилат (МА, 97%), *n*-бутилакрилат (БА, 99%), 2-этилгексила-

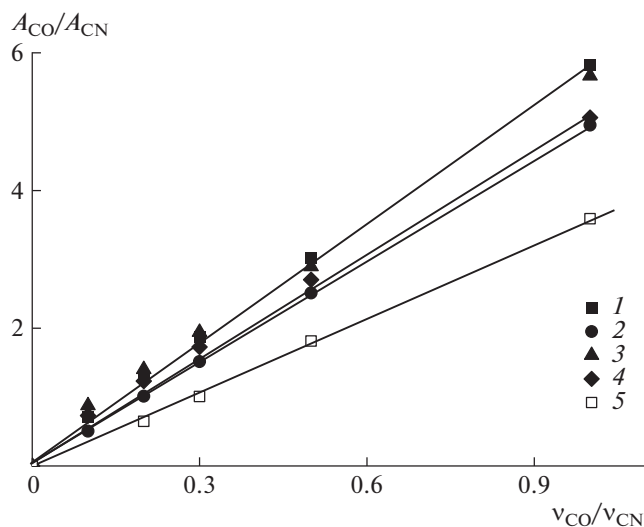
крилат (ЭГА, 99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. Акриламид (97%) фирмы “Fluka” очищали перекристаллизацией из хлороформа. Лауриакрилат (ЛА, 97%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при  $-3^{\circ}\text{C}$ ; безводный персульфат калия (ПСК,  $>98\%$ ) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ОПЦ-агент – дибензилтретиокарбонат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—S—C(=S)—S—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , БТК) синтезировали и характеризовали по методике, описанной в работе [45]. ДМСО (99%) и ДМФА (ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед применением перегоняли в вакууме.

Для приготовления образцов для полимеризации, готовили смесь АН и алкилакрилата (МА, БА, ЭГА или ЛА) и отдельно – раствор акриламида в ДМСО. Соединяли оба раствора и приливали к предварительно взвешенным БТК ( $10^{-3}$  или  $2 \times 10^{-3}$  моль/л) и ДАК ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) или ПСК ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л). Массовая доля мономеров в смеси составляла 40%. Готовую смесь разливали по ампулам, дегазировали на вакуумной установке путем четырехкратного повторения циклов заморозки–разморозки, и по достижении остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. ампулы отпаивали.

Полимеризацию с участием ДАК проводили при  $80^{\circ}\text{C}$ , а с ПСК – при  $55^{\circ}\text{C}$ ; по окончании полимеризации ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и растворяли в избытке ДМСО. Полимер высаживали в дистиллированную воду при постоянном перемешивании, фильтровали и трижды промывали водой и спиртом, затем сушили под вакуумом до постоянной массы. Конверсию образцов определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs” при  $50^{\circ}\text{C}$  в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED C ( $M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$ ). ММ рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для сополимеров АН по известным коэффициентам Марка–Куна–Хаувинка ( $K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.62$  [46]).

Для изучения сополимеров методами ИК-спектроскопии и ДСК готовили 4%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизонтальную подложку и испаряли растворитель при  $80^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Готовые пленки снимали с подложки и нарезали квадратные образцы размером  $40 \times 40$  мм; толщина пленки составляла от 10 до 15 мкм.

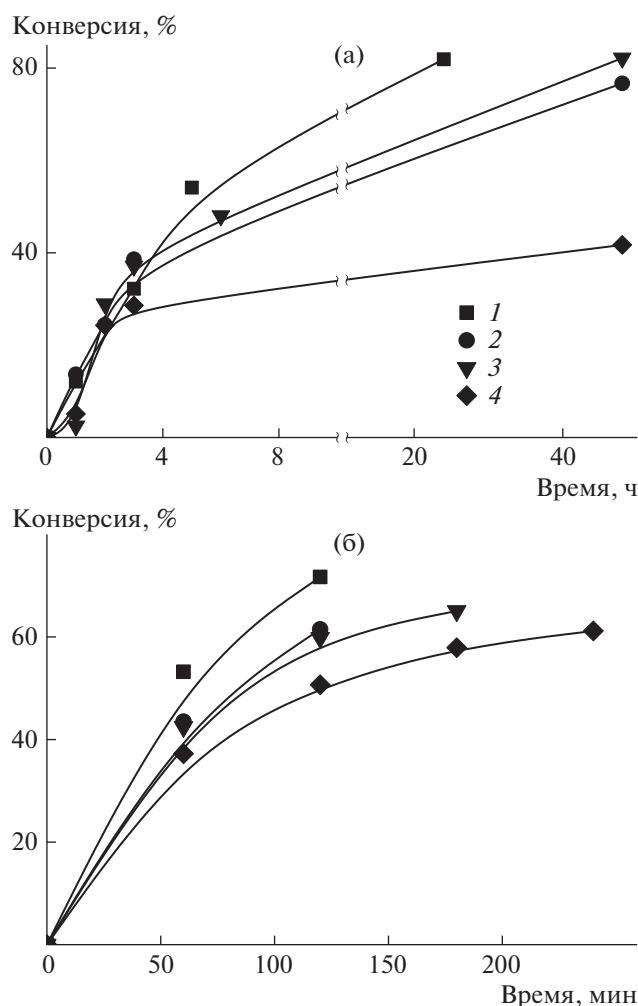


**Рис. 1.** Калибровочные зависимости отношения интенсивностей полос поглощения карбонильной и нитрильной групп от мольного отношения мономерных звеньев в смеси для определения состава сополимера. Мономеры: МА (1), БА (2), ЭГА (3), ЛА (4) и акриламид (5).

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

Состав пленок сополимеров ПАН изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии с помощью ИК-фурье-спектрометра “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “PerkinElmer” в области  $4000\text{--}600$   $\text{cm}^{-1}$ . В качестве характеристических полос использовали полосы функциональных групп: карбонильной группы (Амид I) акриламида ( $1683$   $\text{cm}^{-1}$ ) и карбонильной группы сложного эфира ( $1730$   $\text{cm}^{-1}$ ), а также нитрильной группы акрилонитрила ( $2229$   $\text{cm}^{-1}$ ). Состав рассчитывали по калибровочной зависимости, определяя отношение интенсивностей полос поглощения амидной/нитрильной и акрилатной/нитрильной групп (рис. 1).

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при циклизации, изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии. Для этого пленку образца нагревали при  $250^{\circ}\text{C}$  в аргоне в течение заданного



**Рис. 2.** Зависимость конверсии от времени при терполимеризации АН, акриламида и алкилакрилата в ДМСО в присутствии  $10^{-3}$  моль/л БТК и  $5 \times 10^{-4}$  моль/л ДАК при  $80^\circ\text{C}$  (а), а также  $2 \times 10^{-3}$  моль/л БТК и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ПСК при  $55^\circ\text{C}$  (б). Массовое содержание мономеров 40%; алкилакрилат: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата (а); 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата (б).

времени, затем регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре в режиме НПВО.

Разбавленные растворы терполимеров изучали методом капиллярной вискозиметрии. Характеристическую вязкость измеряли при  $25^\circ\text{C}$  с помощью вискозиметра Уббелюде в соответствии с ASTM D2857. Для предотвращения попадания влаги из атмосферы воздух, поступающий в вискозиметр, проходил через  $\text{CaCl}_2$ -трубку.

Вязкость полуразбавленных и концентрированных растворов определяли методом ротационной реометрии. Использовали реометр MARS 60 ("Thermo Scientific™ HAAKE™", Германия), с рабочим узлом конус–плоскость, диаметром конуса 20 мм и углом между плоскостью и образующей

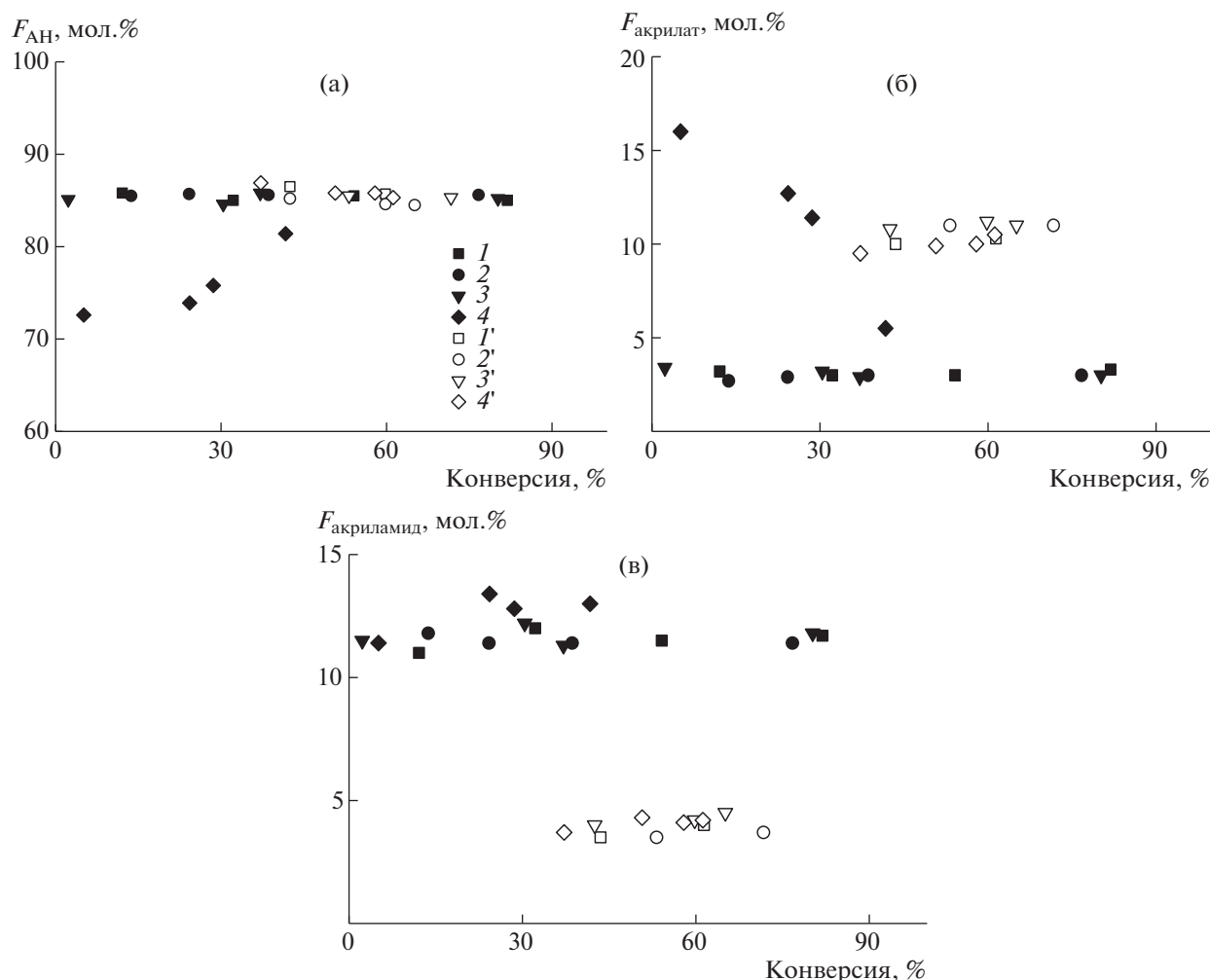
конуса  $1^\circ$ . Все измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$ . Для определения значений вязкости снимали кривые течения растворов в диапазоне скоростей сдвига  $0.1\text{--}1000\text{ c}^{-1}$ , выбирая значения вязкости в области с ньютоновским поведением, при  $0.1\text{--}1\text{ c}^{-1}$  в зависимости от концентрации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез тройных сополимеров

Терполимеризация 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата в ДМСО в присутствии БТК и ДАК протекает с умеренной скоростью (рис. 2а). Видно, что начальная скорость сополимеризации в исследуемых системах различается незначительно, а по достижении конверсии  $\sim 30\%$  она зависит от природы алкилакрилатов и изменяется в ряду ЛА < БА  $\sim$  ЭГА < МА. Схожие закономерности мы наблюдали и для терполимеризации АН, акриловой кислоты, алкилакрилата [44], но в исследуемых системах оказались выше, что, по-видимому, связано с более высокой активностью акриламида в терполимеризации. Терполимеризацию этих же мономеров, взятых в другом соотношении 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, проводили при  $55^\circ\text{C}$  с участием БТК и ПСК (рис. 2б). И в данном случае скорость сополимеризации и предельная конверсия оказались выше, чем в тройной системе при использовании акриловой кислоты вместо акриламида.

Состав терполимеров изучали методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены зависимости мольной доли мономеров в сополимере от суммарной конверсии мономеров для двух серий экспериментов. В терполимерах, синтезированных из смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата, мольная доля АН, акриламида и алкилакрилата в сополимерах с МА, БА и ЭГА практически не изменяется в ходе сополимеризации, и их содержание в сополимере не зависит от природы алкилакрилата (рис. 3, точки 1–3). В случае сополимера с ЛА мольная доля АН растет, а ЛА падает с увеличением конверсии, и к конверсии 40% достигает тех же значений, что и для остальных сополимеров (точки 4). Аналогичная тенденция наблюдалась для бинарных сополимеров АН–алкилакрилат и терполимеров АН–акриловая кислота–алкилакрилат [44, 47]. В терполимерах, синтезированных из смеси 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, состав сополимеров не изменяется в ходе процесса и не зависит от природы алкилакрилата. В обоих случаях содержание акриламида в сополимере немного выше, а АН – ниже по сравнению с составом исходной мономерной смеси. Постоянство состава сополимеров

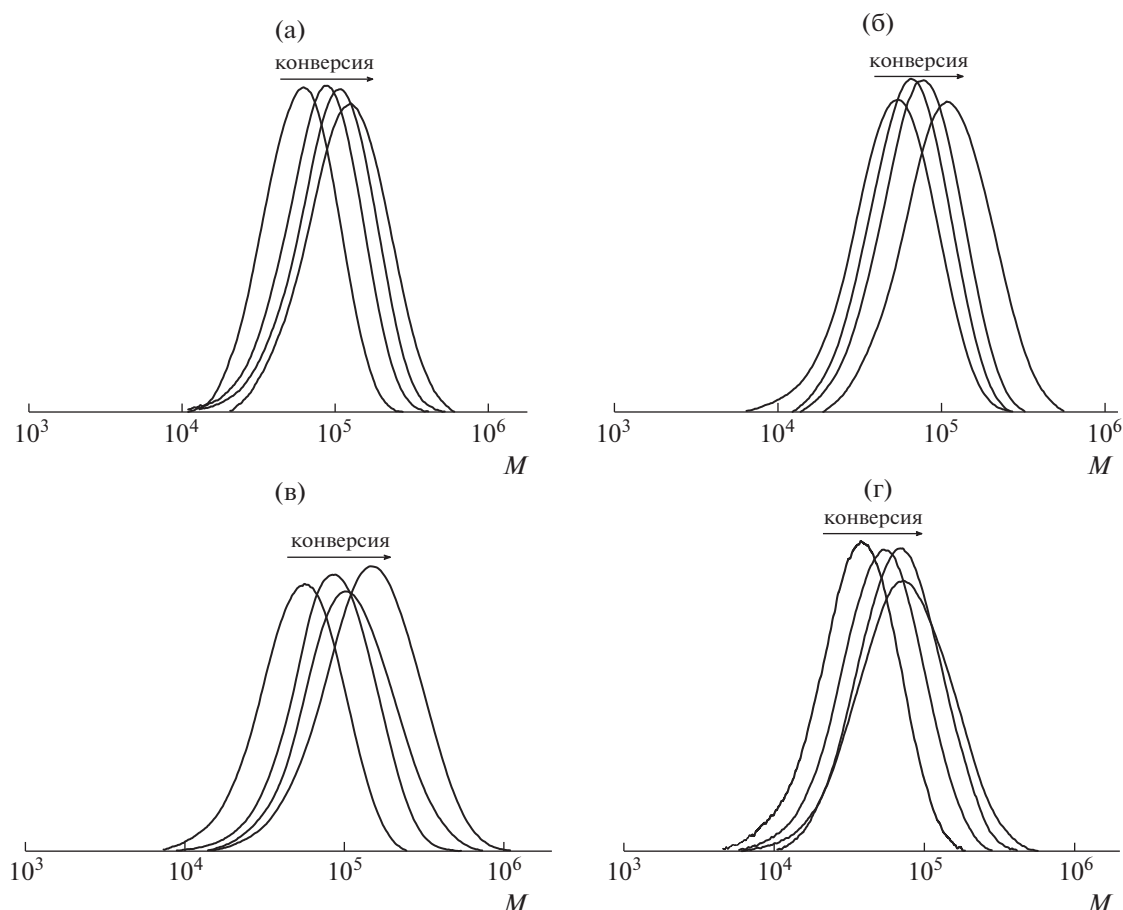


**Рис. 3.** Зависимость мольной доли АН (а), алкилакрилата (б) и акриламида (в) от суммарной конверсии мономеров в сополимерах, полученных из смеси АН–алкилакрилат–акриламид в ДМСО. Алкилакрилат: МА (1, 1'), БА (2, 2'), ЭГА (3, 3') и ЛА (4, 4').  $T = 80$  (1–4) и  $55^\circ\text{C}$  (1'–4'),  $[\text{ДАК}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  (1–4),  $[\text{ПСК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л (1'–4'),  $[\text{БТК}]_0 = 10^{-3}$  (1–4) и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л (1'–4'). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата (1–4); 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата (1'–4').

при изменении конверсии мономеров свидетельствует о том, что мономеры с равной скоростью расходуются в сополимеризации и входят в полимерные цепочки, т.е. образующиеся на глубоких конверсиях сополимеры являются композиционно однородными. Анализ литературных данных по константам сополимеризации ( $r_{\text{акриламид}} = 1.14$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.88$  [46];  $r_{\text{МА}} = 0.76$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.77$ ;  $r_{\text{БА}} = 0.63$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.99$ ;  $r_{\text{ЭГА}} = 1.12$ ,  $r_{\text{АН}} = 1.15$ ;  $r_{\text{ЛА}} = 0.69$ ,  $r_{\text{АН}} = 1.04$  [47]) показывает, что в исследуемых системах образуются статистические сополимеры. В случае системы, содержащей 88.6 мол. % АН, 3.1 мол. % ЛА и 8.3 мол. % акриламида, изменяется доля АН и ЛА с повышением конверсии мономера. В условиях классической радикальной полимеризации это должно было бы привести к образованию композиционно неоднородного сополимера. Однако в данной работе для синтеза терполимеров использовали метод ОПЦ. Если в

исследуемой системе реализуется ОПЦ-механизм, то наблюдаемое изменение состава сополимера происходит не за счет образования новых макромолекул другого состава, а за счет изменения состава уже существующих макромолекул благодаря “оживлению” макрорадикалов и их участию в реакции роста цепи в течение всей полимеризации.

Для доказательства реализации ОПЦ-механизма было исследовано конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик терполимеров. На рис. 4 приведены кривые ММР терполимеров, синтезированных на разных конверсиях из мономерной смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата. Видно, что все полученные терполимеры характеризуются унимодальным ММР, которое с увеличением конверсии мономеров смещается в область высоких ММ. Подобные закономерности



**Рис. 4.** Кривые ММР терполимеров, образующихся в системе АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 80°C,  $[ДАК]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 10^{-3}$  моль/л; алкилакрилаты: МА (а), БА (б), ЭГА (в) и ЛА (г). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата.

мы наблюдали и во второй серии экспериментов. Линейный рост ММ с конверсией мономеров и узкое ММР сополимеров (рис. 5) являются характерными чертами ОПЦ-процесса. При этом все экспериментальные точки в каждой серии удовлетворительно описываются одной прямой.

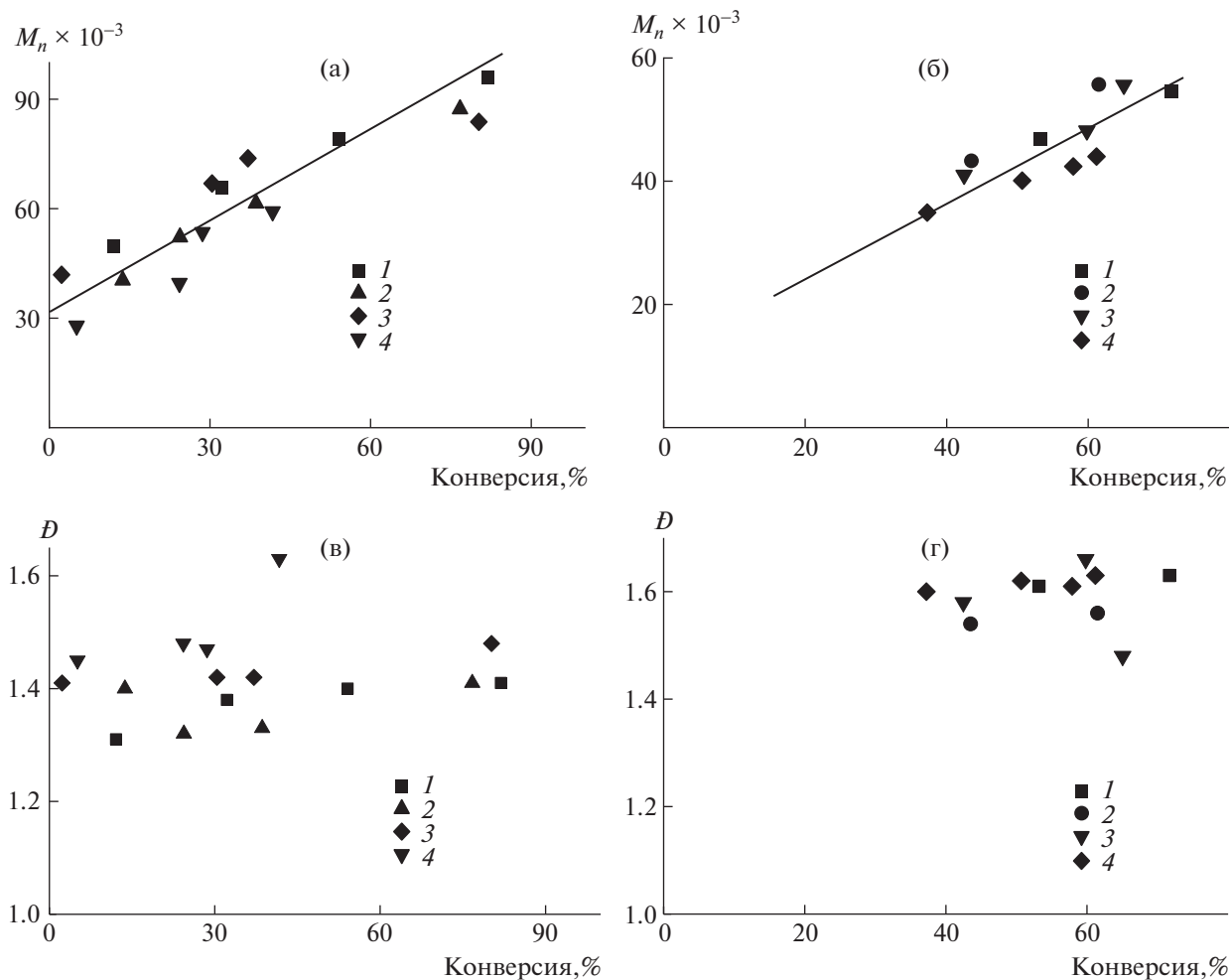
Используя полученные результаты, мы синтезировали терполимеры в количестве, достаточном для изучения их свойств (табл. 1). Масштабирование синтеза привело к уширению ММР терполимеров, однако оно осталось значительно уже, чем для терполимеров, образующихся в классической радикальной сополимеризации в аналогичных условиях.

#### *Термическое поведение терполимеров*

Термическое поведение терполимеров в динамическом режиме изучали методом ДСК в инертной атмосфере (рис. 6а, 6б) и на воздухе (рис. 6в).

На термограммах образцов с содержанием акриламида 11–12 мол. % (рис. 6а), зарегистрированных в инертной атмосфере, наблюдается два

пика: низкотемпературный пик I (210–250°C) и высокотемпературный пик II (250–325°C). Понижение содержания акриламида в терполимерах до ~4 мол. % при близкой мольной доле АН приводит к смещению термограмм в область высоких температур (рис. 6б). Результаты анализа данных ДСК в инертной атмосфере суммированы в табл. 2. Для терполимеров с МА, ЭГА и ЛА температура начала циклизации близкая и составляет ~210°C, а для терполимера с БА циклизация начинается при температуре на 8–10°C выше. Для терполимеров с МА и ЛА пик I представляет собой суперпозицию двух пиков с максимумами при ~225 и 228°C для АН–МА–акриламид и с максимумами при ~225 и 234°C для АН–ЛА–акриламид. В целом видно, что для терполимеров с МА, БА и ЭГА тепловой эффект, отнесенный к температурному интервалу экзо-эффекта, в ~1.5 раза выше, чем для терполимера с ЛА. Для терполимеров второй серии (МА-2–ЛА-2) начало экзо-эффекта смещается на 50–60°C в область высоких температур, а его окончание происходит в том же интервале температур, что для терполимеров МА-1–ЛА-1.



**Рис. 5.** Зависимости  $M_n$  (а, б) и дисперсности  $D$  (в, г) от конверсии для сополимеров, образующихся в системе АН–акриламид– алкилакрилат в ДМСО. Алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). а, в: Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата, 80°C,  $[ДАК]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 10^{-3}$  моль/л; б, г: содержание мономеров в смеси: 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, 55°C,  $[ПСК]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л.

Таким образом, уменьшение доли акриламида приводит к сужению температурного интервала циклизации. На термограммах также наблюдается два пика, причем вклад высокотемпературного

пика в общий тепловой эффект выше, чем для образцов первой серии, особенно это проявляется в случае МА-2. Интересно, что для терполимеров МА-2 и БА-2 сам тепловой эффект и он же, отне-

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных терполимеров

Мономер	Терполимер	$M_n \times 10^{-3}$	$D$	$F_{АН}$ , мол. %	$F_{алкилакрилат}$ , мол. %	$F_{акриламид}$ , мол. %
МА	МА-1	87.3	1.61	85.0	3.3	11.7
	МА-2	30.4	1.68	85.3	11.0	3.7
БА	БА-1	101	1.67	85.6	3.0	11.4
	БА-2	30.9	1.61	85.7	10.3	4.0
ЭГА	ЭГА-1	80.9	1.61	85.2	3.0	11.8
	ЭГА-2	27.7	1.71	84.5	11.0	4.5
ЛА	ЛА-1	95.5	1.88	85.0	3.0	12.0
	ЛА-2	24.3	1.74	85.3	10.5	4.2

Таблица 2. Анализ данных ДСК терполимеров в инертной атмосфере

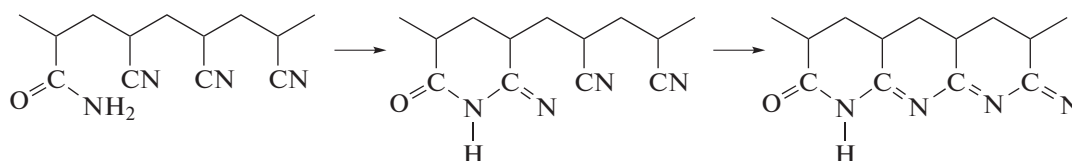
Терполимер	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{конц}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик I}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик II}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$-\Delta H/\Delta T, \text{Дж/(г К)}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
МА-1	210	353	225/229	294	983	6.9	$77 \pm 12$
БА-1	218	341	237	267	873	7.1	$77 \pm 2$
ЭГА-1	213	350	235	256	958	7.0	$81 \pm 3$
ЛА-1	209	357	225/234	261	695	4.7	$85 \pm 6$
МА-2	259	339	285	297	1500	18.7	—
БА-2	269	358	285	~300	1002	11.3	—
ЭГА-2	271	320	285	~300	303	6.1	—
ЛА-2	271	342	285	~300	499	7.0	—

сенный к температурному интервалу экзо-эффекта, существенно выше, чем для образцов ЭГА-2, ЛА-2 и МА-1—ЛА-1.

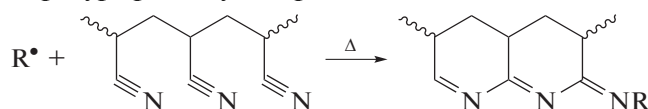
При сравнении с сополимерами АН и акриламида, синтезированными в ДМСО по классическому и ОПЦ-механизму [43], видно, что для терполимеров экзо-эффект наступает позже, чем для бинарных классических сополимеров и сополимеров с бимодальным ММР, полученных методом ОПЦ, но раньше, чем для сополимеров с узким ММР, но существенно меньшей ММ. По-видимому, в этом проявляется участие алкилакрилата, и оно выражается сильнее с увеличением доли акрилата в терполимере. При одинаковом способе

синтеза вклад низкотемпературной циклизации по сравнению с высокотемпературной преобладает для бинарных и тройных сополимеров независимо от содержания акриламида (за исключением МА-2). Нами впервые обнаружено расщепление низкотемпературного пика на два (рис. 6а, кривые 1 и 4) в случае терполимеров МА-1 и ЛА-1 при относительно высоком содержании акриламида.

Согласно принятым представлениям, в инертной атмосфере в сополимерах АН и акриламида вначале происходит ионная циклизация за счет атаки нитрильной группы амидной и образования промежуточного циклического продукта, инициирующего дальнейшую циклизацию [29–33]:

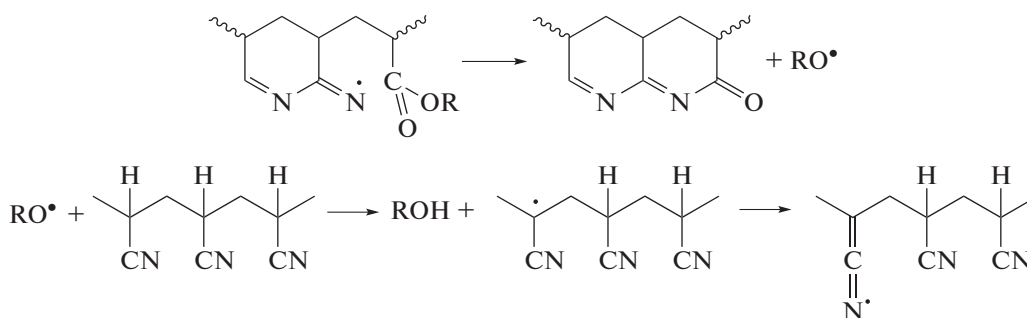


При более высокой температуре реализуется радикальный механизм циклизации:



Как следует из термограмм, его интенсивность примерно на порядок ниже, что позволяет сделать вывод о том, что при таком составе терполимеров механизм ионной циклизации является преобладающим.

Роль алкилакрилатов обычно заключается в участии в передаче цепи по радикальному механизму и реиницировании циклизации на той же или другой макромолекуле [47]:





В исследуемых системах начало ионной циклизации смещается в область высоких температур по сравнению с бинарными системами. Можно предположить, что в данном случае в макромолекулах появляется некоторое количество триад звеньев акриламид–алкилакрилат–АН или акриламид–АН–алкилакрилат, доля которых должна возрастать с увеличением содержания алкилакрилата. Их наличие будет препятствовать иницированию циклизации по ионному механизму.

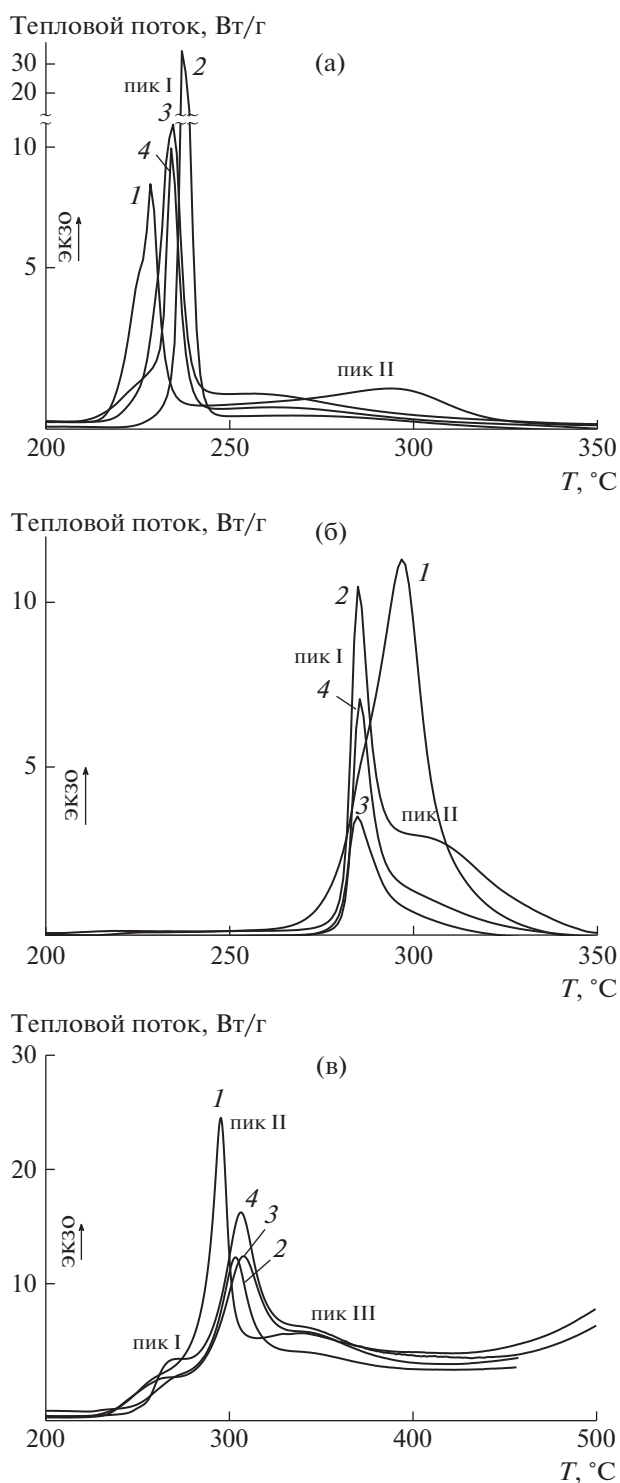
Энергию активации циклизации  $E_a$  можно оценить из анализа термограмм, полученных при разных скоростях нагревания (рис. 7а, 7б), по уравнению [48]

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_p$  – температура экзотермического пика (К),  $\phi$  – скорость нагревания (град/мин). Как видно на рис. 7, с увеличением скорости нагревания термограммы образцов первой серии смещаются в область высоких температур и растет интенсивность пика I. Однако интенсивность пика II практически не изменяется и оказывается достаточно низкой, чтобы можно было достоверно определить положение его максимума. Для образцов второй серии пики не разделяются, поэтому ошибка в оценке энергий активации циклизации достаточно высокая, и энергию активации для данных терполимеров не определяли.

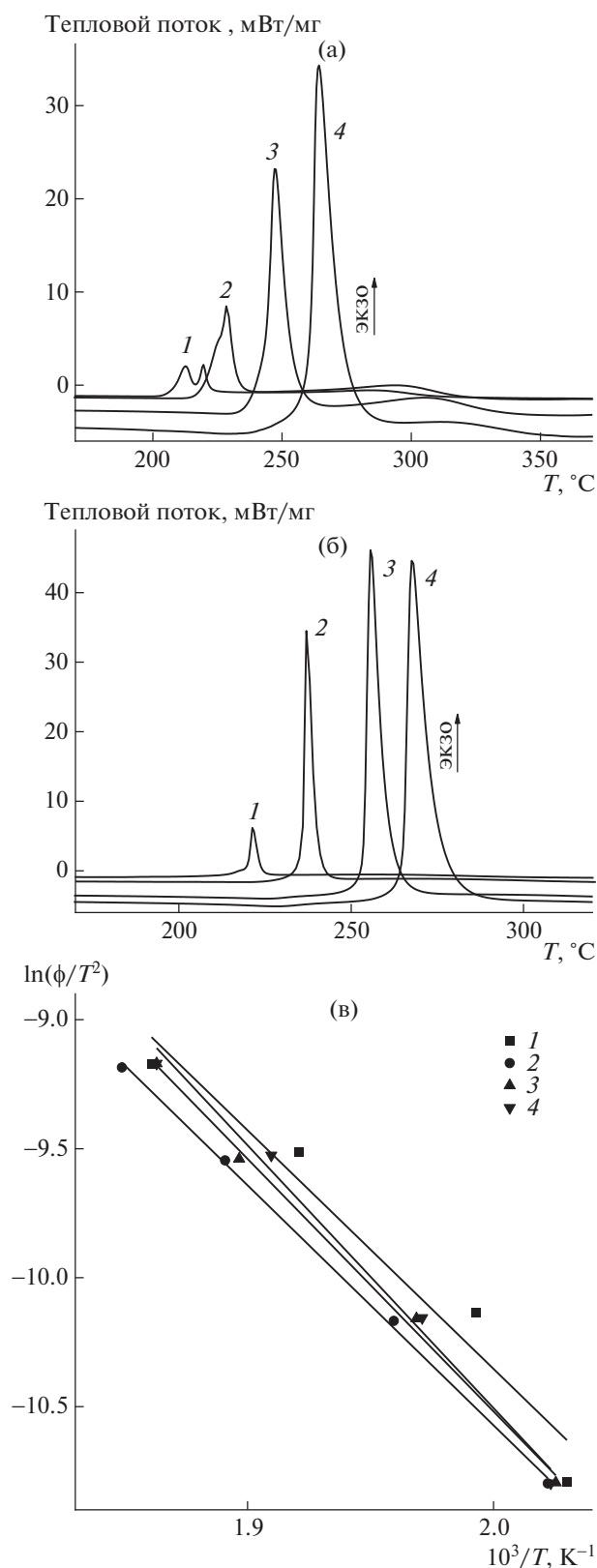
Анализ данных термограмм (пик I) в координатах уравнения (1) позволил найти значение энергии активации ионной циклизации (для терполимеров первой серии (рис. 7в, табл. 2). Видно, что терполимеры МА-1–ЛА-1 характеризуются близкой величиной  $E_a$ , значение которой выше, чем для бинарных сополимеров АН–акриламид [38]. Таким образом, наличие в макромолекулах терполимеров близкого количества звеньев алкилакрилата разной природы не влияет на кинетику ионной циклизации, но замедляет ее по сравнению с бинарными сополимерами. Открытым остается вопрос о природе второго пика в низкотемпературной области, который отчетливо фиксируется при скорости нагревания 5 град/мин для терполимеров МА-1 и ЛА-1, что требует дополнительного исследования.

Для изучения химических превращений, происходящих при нагревании терполимеров, использовали образцы первой серии с большим содержанием акриламида (МА-1–ЛА-1). Пленки полимеров были прогреты в течение разного времени в инертной атмосфере при 250°C, т.е. в условиях, когда по данным ДСК происходит цик-



**Рис. 6.** Термограммы терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат, зарегистрированные в инертной атмосфере (а, б) и на воздухе (в) при скорости нагревания 10 град/мин. а, в: МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4); б: МА-2 (1), БА-2 (2), ЭГА-2 (3) и ЛА-2 (4).

лизация по ионному механизму, и затем проанализированы методом ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 8 приведены ИК-спектры терполи-

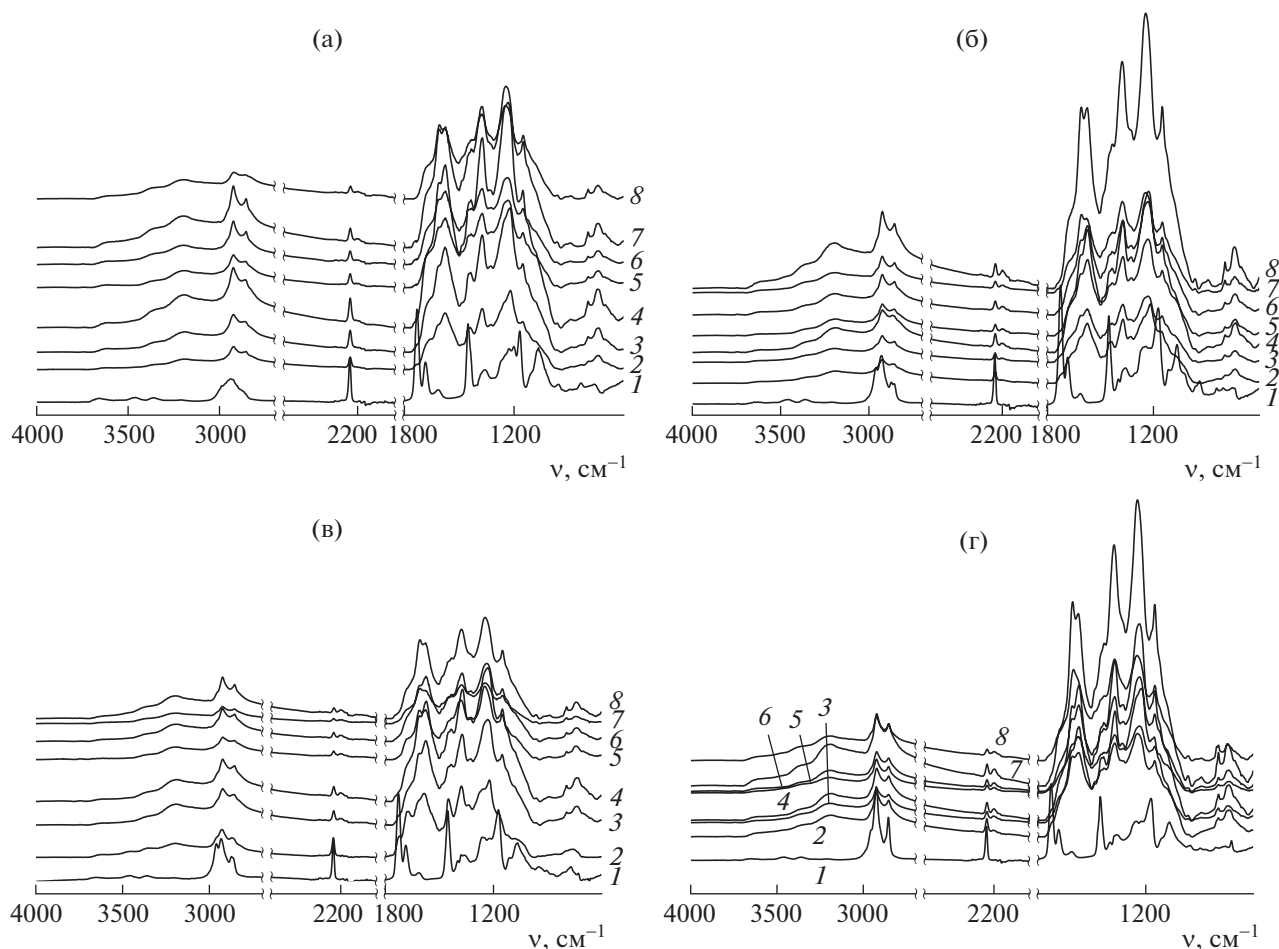


**Рис. 7.** Термограммы терполимеров МА-1 (а) и БА-1 (б), зарегистрированные в инертной атмосфере со скоростью нагрева 5, 10, 20 и 30 град/мин; в – результаты обработки термограмм терполимеров, зарегистрированных при разной скорости нагрева, в координатах уравнения (1). Терполимер: МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4).

меров до и после термообработки. В ходе циклизации происходит превращение группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  в группу  $-\text{C}=\text{N}-$ . Следовательно, мы должны наблюдать уменьшение интенсивности полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям нитрильной группы, а также появление полосы поглощения, соответствующей иминной группе. В случае реализации ионного механизма циклизации будет изменяться интенсивность полосы поглощения карбонильной группы в амидном фрагменте. Кроме того, следует ожидать изменение интенсивности полосы поглощения карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте за счет ее участия в реакции передачи цепи. Рассмотрим подробнее изменения в ИК-спектрах, наблюдаемые в сополимерах.

В спектре исходного терполимера видны все характеристические полосы поглощения, отвечающие мономерным звеньям. Для АН – это валентные колебания  $\nu_{\text{CH}}$  (область  $3000-2810\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  ( $\sim 2245\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\delta_{\text{CHN}}$  ( $1452, 1360\text{ см}^{-1}$ ), смешанные  $\delta_{\text{CHN}}$  и маятниковые  $\gamma_{\text{CH}_2}$  ( $\sim 1066\text{ см}^{-1}$ ), а также слабые полосы поглощения при  $1250$  и  $760\text{ см}^{-1}$ . Для звеньев акриламида проявляются аналогичные валентные, деформационные, смешанные и маятниковые колебания алифатических групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CHN}$  и  $\text{CCH}$ , кроме того, проявляются валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  при  $\sim 1685$  и  $1615\text{ см}^{-1}$  и колебания  $\text{N}-\text{H}$  в амидной группе при  $3470$  и  $3365\text{ см}^{-1}$  [29–32]. Для алкилакрилатов дополнительно характерны валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  при  $1731\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания  $-\text{C}-\text{O}-$  в области  $1300-1100\text{ см}^{-1}$ , симметричные и асимметричные деформационные колебания метильной и метиленовых групп при  $1434$  и  $1452\text{ см}^{-1}$ , маятниковые колебания метоксигруппы при  $834$  и  $952\text{ см}^{-1}$  (для МА). Для других алкилакрилатов (БА, ЭГА и ЛА) усиливаются полосы валентных колебаний метиленовых групп в области  $3000-2810\text{ см}^{-1}$ , которые проявляются уже не в виде огибающей, а в виде отдельных полос [47].

В ходе циклизации нитрильная группа превращается в иминную. Это приводит к понижению интенсивности полосы поглощения  $2243\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), ее уширению и затем к расщеплению на две полосы с максимумами при  $2243\text{ см}^{-1}$  (нитрильная группа в исходном полимере) и при  $2200\text{ см}^{-1}$  (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно регистрируются полосы поглощения при  $1580-1590\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют образованию пиридоновой структуры за счет инициирования внутримолекулярной циклизации амидными группами акриламида и образованием циклических структур. Это согласуется с исчезновением сигнала при  $3365$  и



**Рис. 8.** ИК-спектры, зарегистрированные в ходе термообработки при 250°C в течение разного времени, терполимеров, содержащих МА-1 (а), БА-1 (б), ЭГА-1 (в), ЛА-1 (г). Время термообработки 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 60 (7) и 120 мин (8).

3470  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность полос при 1580–1590  $\text{cm}^{-1}$  повышается по мере термической обработки. Также в спектрах появляются новые полосы поглощения при 3350 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1376 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), 1246 и 1172 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 793  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C=C-H}}$ ), которые могут быть отнесены к образующимся в системе сопряженным связям. Полоса поглощения при 1731  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая карбонильной группе  $\nu_{\text{C=O}}$ , уменьшается по интенсивности. Полоса при 1685  $\text{cm}^{-1}$  сохраняет свою интенсивность. Это может быть вызвано отсутствием перегруппировки группы  $\text{C=O}$  в  $\text{C-OH}$ , но более вероятным является смещение полосы карбонильной группы в длинноволновую область за счет участия сложноэфирной группы в реакции передачи цепи с одновременным расходом амидной группы на реакцию инцирирования циклизации.

Перечисленные качественные изменения в спектрах терполимеров, подвергнутых термообработке, одинаковые и аналогичны изменениям

для бинарных сополимеров АН и акриламида [29–32, 43]. Увеличение продолжительности нагревания ведет к развитию системы полисопряженных связей в терполимерах. Чтобы провести сравнительный количественный анализ скорости превращения нитрильных групп, мы рассчитали долю непрореагировавших нитрильных групп  $\varphi_{\text{CN}}$  и степень стабилизации  $E_s$  по уравнениям [49–51]

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

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

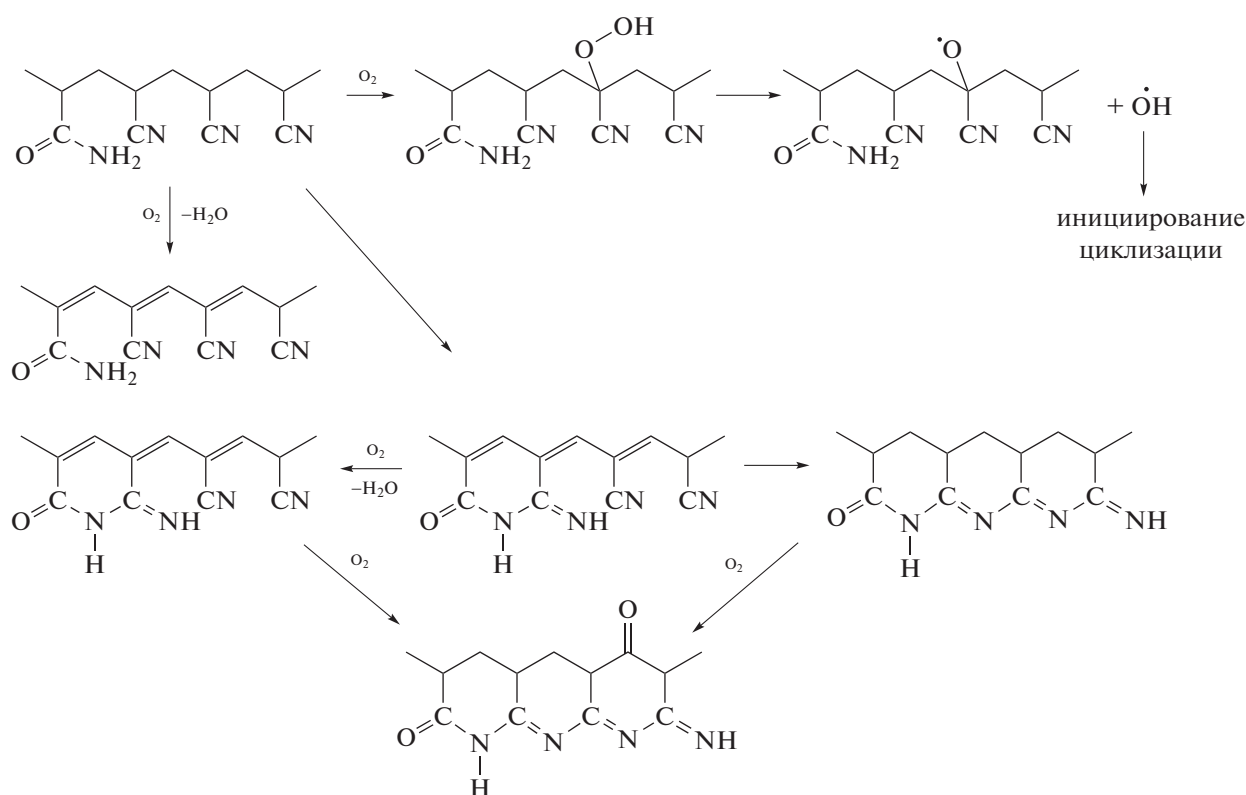
в которых  $A_{2240 \text{ cm}^{-1}}$  – интенсивность поглощения нитрильных групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $A_{1590 \text{ cm}^{-1}}$  – интенсивность поглощения иминных групп  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $f$  –

отношение коэффициентов молярного поглощения, равное 0.29.

На кривых зависимости доли нитрильных групп  $\varphi_{\text{CN}}$  в терполимере от времени термообработки можно выделить два участка: в течение первых 5 мин нагревания происходит быстрое уменьшение доли нитрильных групп за счет реакции циклизации (рис. 9а). Затем скорость циклизации резко понижается, и уже через 1 ч термообработки доля непрореагировавших групп CN составляет 0.3–0.4. При этом с увеличением длины алкила в алкилакрилате растет количество прореагировавших нитрильных групп. Степень стабилизации  $E_s$  (рис. 9б) позволяет оценить развитие системы полисопряженных связей. С увеличением

продолжительности термической обработки она возрастает для всех исследуемых образцов и максимальна в случае ЛА. При сравнении с данными, полученными для тройных терполимеров АН с алкилакрилатами и акриловой кислотой аналогичного состава [44], можно сделать вывод о том, что при использовании акриламида процесс образования полисопряженной структуры развивается быстрее и полнее. Величина степени сопряжения в 1.5 раза выше в случае терполимеров с акриламидом, чем с акриловой кислотой.

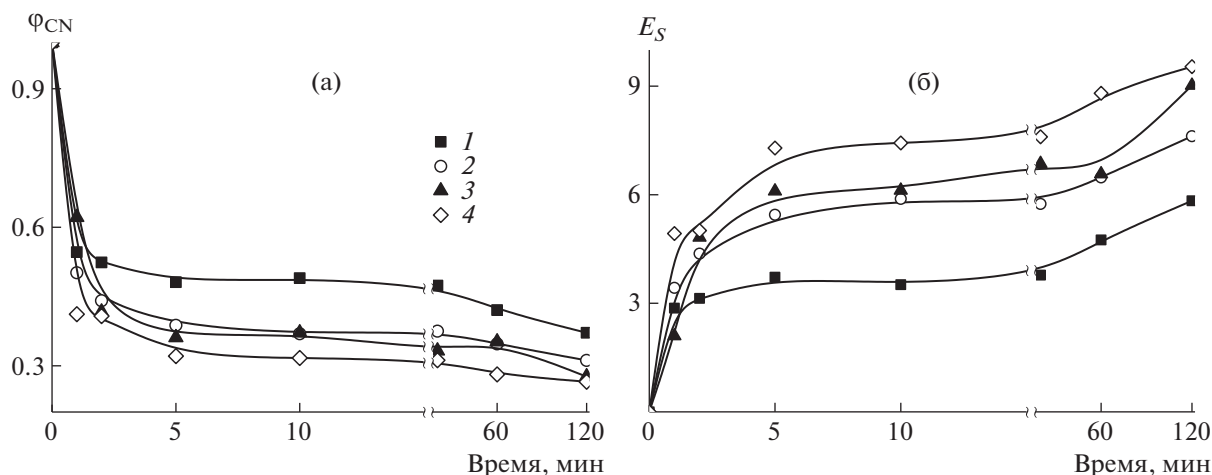
Поведение терполимеров при нагревании на воздухе более сложное за счет увеличения числа возможных реакций [32, 33]:



В результате термограммы, зарегистрированные в воздушной атмосфере, отличаются от термограмм, полученных в инертной атмосфере (рис. 6б), что согласуется с данными работы [32, 43]. Наблюдаемый экзо-эффект сдвинут в область более высоких температур по сравнению с термограммами, зарегистрированными в инертной атмосфере, и он более интенсивный (табл. 3). На термограммах наблюдаются три пика в области ~260–270°C (пик I), ~300°C (пик II), ~350°C (пик III). Природу реакций, соответствующих этим пикам, невозможно интерпретировать точно без анализа химического превращения в макромолекулах. Тем не менее, можно предположить,

что механизм ионной циклизации, по-видимому, не реализуется, поскольку на термограммах нет пика в области 225–240°C, зато наблюдается пик I в области 260–270°C, характерный для радикального механизма циклизации. Это соответствует литературным данным, согласно которым реакция дегидрирования, т.е. образование в основной цепи сопряженных связей C=C, конкурирует с реакцией циклизации и вызывает впоследствии образование сетчатого полимера за счет межмолекулярной циклизации.

Таким образом, совокупный анализ данных термического поведения образцов терполимеров методами ДСК и ИК-спектроскопии показал, что



**Рис. 9.** Зависимость доли остаточных нитрильных групп  $\Phi_{CN}$  (а) и степени стабилизации  $E_S$  (б) от времени для терполимеров МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4), термически обработанных в инертной атмосфере при 250°С.

терполимеры АН с акриламидом и алкилакрилатом, аналогично терполимерам с акриловой кислотой, могут быть перспективными прекурсорами для получения углеродных волокон: процессы циклизации в них протекают в широком интервале температур и с меньшей интенсивностью, чем в чистом ПАН.

*Поведение терполимеров в разбавленных и полуразбавленных растворах*

Наиболее часто формирование волокон из сополимеров АН проводят из растворов в ДМСО, ДМФА или ДМА. Ранее для приготовления прядильных растворов терполимеров с акриловой и итаконовой кислотой мы использовали ДМСО [52]. Этот же растворитель был взят в нашей работе. На рис. 10 приведены вискозиметрические данные для разбавленных растворов двух серий терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 25°С в координатах уравнений Хаггинса и Мартина:

$$h_{уд}/c = [\eta] + K_H[\eta]^2c, \tag{4}$$

$$\ln\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right) = \ln([\eta]) + K_M[\eta], \tag{5}$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $\eta_{уд}/c$  – приведенная вязкость,  $K_H$  и  $K_M$  – константы Хаггинса и Мартина, соответственно,  $c$  – массовая концентрация полимера. Результаты анализа полученных данных представлены на рис. 11. Видно, что значения характеристической вязкости и средние ММ терполимеров, определенные методом ГПХ (табл. 2), хорошо коррелируют друг с другом. Для сополимеров с лаурилакрилатом наблюдается отклонение от общей зависимости. Это может быть связано с погрешностью опреде-

ления средних ММ методом ГПХ в элюенте – ДМФА по стандартам ПММА для терполимера с длинным гидрофобным заместителем.

Значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , констант Хаггинса  $K_H$  и Мартина  $K_M$ , а также границы формирования полуразбавленных ( $c^*$ ) и концентрированных ( $c^{**}$ ) растворов, определение которых описано ниже, приведены в табл. 4. Обе константы Хаггинса и Мартина не равны друг другу, так как они описывают связь между разными функциями и аргументами, но при этом их можно рассматривать как полуколичественную меру взаимодействующей полимер–растворитель, характеризующую способность макромолекулы деформироваться и ее “сопротивление” проникновению растворителя внутрь клубка [53]. Видно, что значения константы Хаггинса практически не изменяются для всех исследованных терполимеров и не зависят ни от природы алкильного заместителя, ни от молекулярной массы терполимера. Для всех систем  $K_H < 0.5$ , что указывает на хорошее сродство полученных терполимеров к выбранному растворителю – ДМСО. Интересно, что наличие весьма длинного

**Таблица 3.** Анализ данных ДСК терполимеров на воздухе

Терполимер	$T_{пик I}, ^\circ C$	$T_{пик II}, ^\circ C$	$T_{пик III}, ^\circ C$	$-\Delta H, Дж/г$
МА-1	258	295	340	3760
БА-1	268	303	348	2722
ЭГА-1	267	308	349	3736
ЛА-1	267	307	346	4377

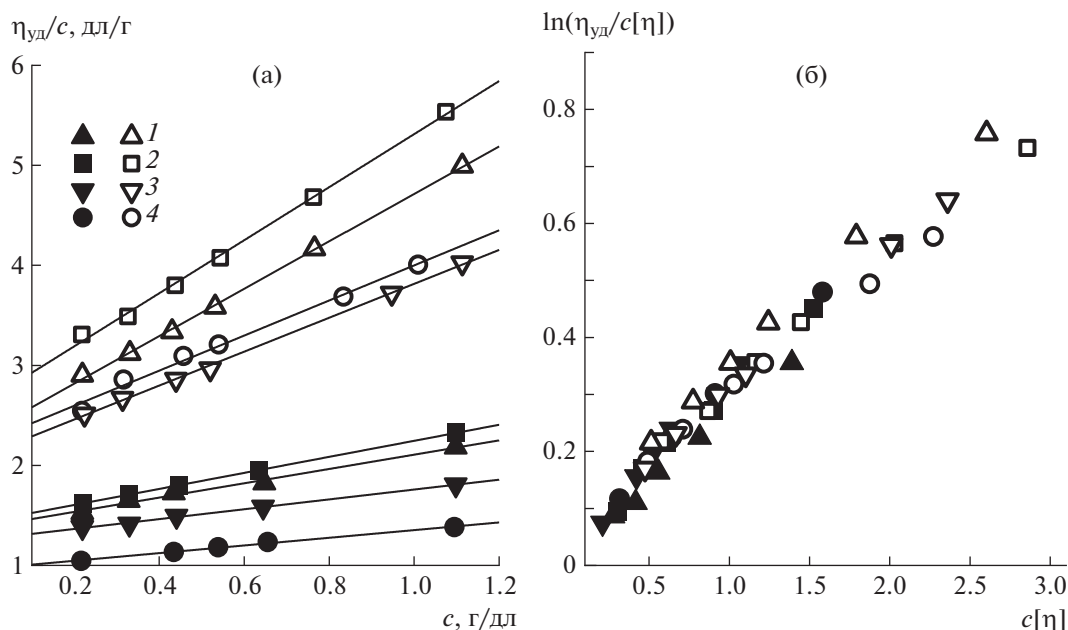


Рис. 10. Зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 25°C в координатах уравнений Хаггинса (а) и Мартина (б); алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). Темные точки – терполимеры МА-2–ЛА-2, светлые – терполимеры МА-1–ЛА-1.

лаурильного заместителя не сказывается на значениях обеих констант, т.е. природа алкилакрилата лишь незначительно влияет на взаимодействие полимера с растворителем.

В зависимости от задач и способа формирования волокна получают из полуразбавленных и концентрированных растворов терполимеров. Для определения границ разбавленных, полуразбав-

ленных и концентрированных растворов были найдены значения вязкости серии растворов полимеров в широком диапазоне концентраций. Полученные результаты приведены в виде зависимости удельной вязкости  $\eta_{уд}$  от безразмерного параметра  $c[\eta]$  в логарифмических координатах (рис. 12).

Можно выделить три области концентраций, различающиеся наклонами зависимости  $\eta_{уд} = f(c[\eta])$ : область разбавленных растворов (I) с характерным тангенсом угла наклона, близким к единице [53], промежуточная область полуразбавленных растворов (II) и область концентрированных растворов (III) с тангенсом угла наклона 6.6, коррелирующим с ранее полученными данными для тройных сополимеров ПАН с акриловой кислотой [54]. Область I характеризует поведение разбавленных растворов, где полимерные клубки не взаимодействуют между собой, а вязкость раствора пропорциональна концентрации в соответствии с уравнениями (4) и (5). Область II описывает поведение полуразбавленных растворов, в которой начинается межмолекулярное взаимодействие с появлением множественных контактов между макромолекулами, которые при  $c^{**}$  приводят к образованию развитой сетки зацеплений. Обычно переход к концентрированным растворам определяют по точке пересечения линейных зависимостей для областей разбавленных и концентрированных растворов. Область III характеризует поведение концентрированных растворов, где их течение затруднено наличием ре-

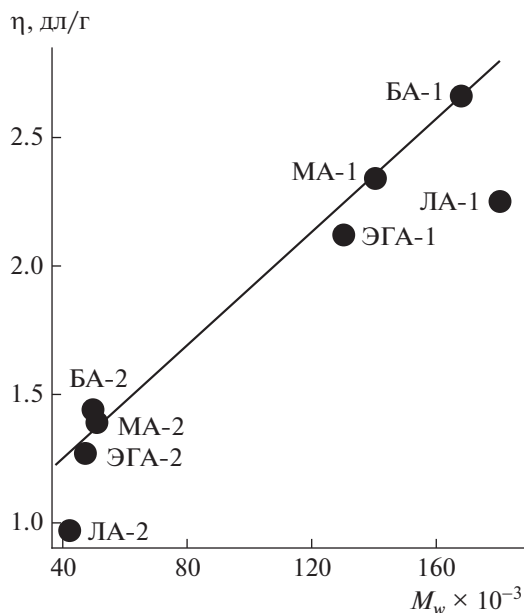


Рис. 11. Корреляция данных ГПХ с характеристической вязкостью сополимеров.

**Таблица 4.** Анализ вискозиметрических данных

Алкилакрилат	$[\eta]$ , дл/г	$K_H$	$K_M$	$c^*$ , г/дл	$c^{**}$ , г/дл
Низкомолекулярные терполимеры (МА-2–ЛА-2)					
МА	$1.39 \pm 0.03$	$0.37 \pm 0.08$	$0.28 \pm 0.02$	0.6	10.1
БА	$1.44 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	0.5	9.7
ЭГА	$1.27 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.01$	0.6	11.0
ЛА	$0.97 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.02$	0.8	14.4
Высокомолекулярные терполимеры (МА-1–ЛА-1)					
МА	$2.34 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.08$	$0.26 \pm 0.01$	0.3	6.0
БА	$2.66 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.13$	$0.23 \pm 0.01$	0.3	5.3
ЭГА	$2.12 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.07$	$0.25 \pm 0.01$	0.4	6.6
ЛА	$2.25 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.18$	$0.22 \pm 0.02$	0.3	6.2

гулярной физической сетки зацеплений, а тем роста вязкости с концентрацией резко увеличивается. Экспериментально были определены концентрации перехода к полуразбавленным растворам  $c^* = 0.77/[\eta]$  и концентрация образования сетки зацеплений  $c^{**}$  (табл. 4) [55]. Ожидается, что определяющим фактором, влияющим на возникновение сетки зацеплений, является молекулярная масса полимера, при этом какой-либо корреляции особенностей поведения разбавленных растворов с природой акрилатного сомономера выявлено не было.

Таким образом, была получена универсальная зависимость вязкости для тройных сополимеров АН–акриламид–алкилакрилат различной молекулярной массы, позволяющая подобрать оптимальную концентрацию полимера под условия формирования ПАН-волокна.

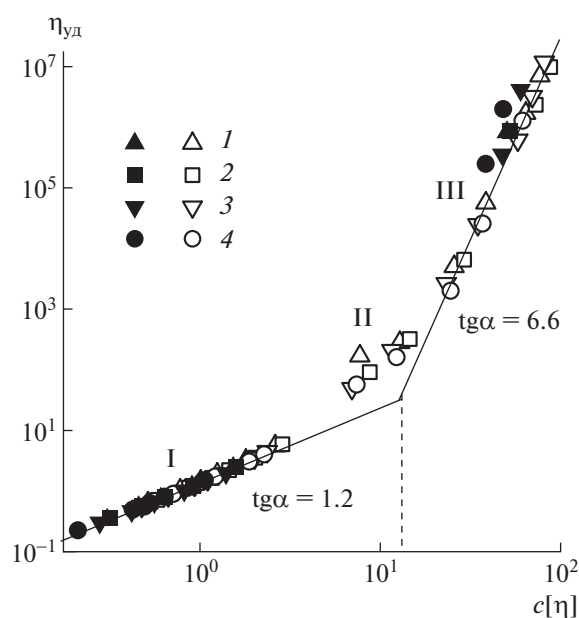
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Терполимеры акрилонитрила, содержащие мономер – ускоритель циклизации и инертный мономер – пластификатор, представляют интерес для производства углеродных волокон. В настоящей работе впервые методом ОПЦ синтезированы терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов с разным алкильным заместителем в сложноэфирной группе.

Показано, что наличие в терполимерах алкилакрилатов не оказывает заметного влияния на начало и механизм ионной циклизации, что проявляется в близких значениях энергии активации ионной циклизации и температуры ее начала. Вместе с тем для терполимеров с МА и ЛА обнаружено протекание дополнительного экзотермического низкотемпературного процесса неизвестной природы, не характерного для терполимеров с БА и ЭГА. Существенно, что ионная

циклизация в терполимерах с акриламидом развивается быстрее и полнее, чем в терполимерах аналогичного состава с акриловой кислотой. Это согласуется и с меньшим значением ее энергии активации (на ~20 кДж/моль).

Таким образом, терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов действительно могут представлять интерес для получения ПАН-прекурсора. Предварительные исследования позволили найти концентрацию растворов терполимеров в ДМСО, пригодную для формирования волокон (выше 20–25 мас. %).



**Рис. 12.** Зависимость удельной вязкости растворов терполимеров МА-2–ЛА-2 (темные точки) и МА-1–ЛА-1 (светлые) в ДМСО при 25°C от безразмерного параметра  $c[\eta]$ . Алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4).

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakdel E., Kashi S., Varley R., Wang X. // Resources, Conservation and Recycling. 2021. V. 166. Art.105340.
2. Zhang J., Chevali V.S., Wang H., Wang C.H. // Composites. B. 2020. V. 193. Art.108053.
3. Dér A., Dilger N., Kaluza A., Creighton C., Kara S., Varley R., Herrmann C., Thiede S. // J. Clean. Prod., 2021, V. 303. Art.127105.
4. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. № 6. P. 493.
5. Carbon Fibers and Their Composites / Ed. by P. Morgan. New York: Taylor and Francis, 2005.
6. Brar A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2549.
7. Szepcsik B., Pukanszky B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1371.
8. Zengeni E., Hartmann P.C., Sanderson R.D., Malton P.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 1060.
9. Bhanu V.A., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., Sankarandian M., Godshall D., Glass T.E., Banthia A.K., Yang J., Wilkes G., Baird D., McGrath J.E. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4841.
10. Hao J., Liu Y., Lu C. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 89.
11. Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. Art. 40834.
12. Bahrami S.H., Bajaj P., Sen K. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 685.
13. Fu Z., Liu B., Deng Y., Ma J., Cao C., Wang J., Ao Y., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 38. P. 43919.
14. Grassie N., McGuchan R. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 2. P. 257.
15. Bajaj P., Sreekumar T.V., Sen K. // Polymer. 2001. V. 42. № 4. P. 1707.
16. Nguyen-Thai N., Hong S.C. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 5882.
17. Zhang S., Dang Y., Ni X., Yuan C., Chen H., Ju A. // Polymers. 2021. V. 13. № 22. Art. 3862.
18. Fu Z., Liu B., Liu B., Li B., Zhang H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 24. P. 8348.
19. Ghorpade R.V., Lee S., Hong S.C. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 181. Art. 109373.
20. Ismar E., Micusik M., Gergin I., Omastova M., Sarac A.S. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 175. Art. 109142.
21. Zhang H., Quan L., Gao A., Tong Y., Shi F., Xu L. // Polymers. 2020. V. 12. № 1. P. 221.
22. Hao J., Wei H., Lu C., Liu Y. // Eur. Polym. J. 2019. V. 121. Art. 109313.
23. Park D.U., Ryu J.H., Han N.K., Park W.H., Jeong Y.G. // Fibers Polymers. 2018. V. 19. № 12. P. 2439.
24. Park D.U., Han N.K., Ryu J.H., Park W.H., Jeong Y.G. // Fibers Polymers. 2018. V. 19. № 10. P. 2007.
25. Cho D.W., Ghorpade R.V., Hong S.C. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 153. P. 220.
26. Fu Z., Liu B., Li B., Liu Y., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 9. Art. 45934.
27. Fu Z., Liu B., Sun L., Deng Y., Zhang H. // Polym. Adv. Techn. 2017. V. 28. № 12. P. 1662.
28. Nguyen-Thai N.U., Hong S.C. // Carbon. 2014. V. 69. P. 571.
29. Coleman M.M., Sivy G.T. // Carbon, 1981. V. 19. № 2. P. 123.
30. Sivy G.T., Coleman M.M. // Carbon. 1981. V. 19. № 2. P. 137.
31. Coleman M.M., Sivy G.T., Painter P.C., Snyder R.W., Gordon B. III // Carbon. 1983. V. 21. № 3. P. 255.
32. Sivy G.T., Gordon B. III, Coleman M.M. // Carbon. 1983. V. 21. № 6. P. 573.
33. Kakida H., Tashiro K. // Polym. J. 1997. V. 29. № 7. P. 557.
34. Han N., Zhang X.-X., Wang X.-C. // Iran. Polym. J. 2010. V. 19. № 4. P. 243.
35. Cheng R., Zhou Y., Wang J., Cheng Y., Ryu S., Jin R. // Carbon Lett. 2013. V. 14. № 1. P. 34.
36. Yaqi Z., Mengke Z., Banglei L., Xingsheng J., Shuntian L., Yibo Z., Zisen G., Lingzhi D., Qiao F. // New Chem. Mater. 2021. V. 49. № 11. P.136.
37. Sun J., Wang K., Wang J., Qin C., Dai L. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 175–176. P. 164.
38. Wu X., Zhang X., Lu C., Ling L. // Chin. J. Polym. Sci. 2010. V. 28. № 3. P. 367.
39. Wu X., Lu C., Wu G., Zhang R., Ling L. // Fibers Polymers. 2005. V. 6. № 2. P. 103.
40. Wang Y.-X., Wang C.-G., Jing M. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. P. 1616.
41. Hou C., Wang C., Ying L., Cai H. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 4105.
42. Hou C., Qu R., Ying L., Wang C. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. P. 527.
43. Chernikova E.V., Kishilov S.M., Plutalova A.V., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Baskakov A.A., Il'in S.O., Nikolaev A.Yu. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 5. P. 553.
44. Vashchenko A.F., Toms R.V., Balashov M.S., Pichkunov N., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Maksimov N.M., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 802.
45. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
46. Polymer Handbook/ Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
47. Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polym. Int. 2021. V. 71. № 6. P. 646.
48. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702.
49. Beltz L.A., Gustafson R.R. // Carbon 1996. V. 34. P. 561.
50. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
51. Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. P. 671.
52. Skvortsov I.Y., Chernikova E.V., Kulichikhin V.G., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Toms R.V., Prokopov N.I. // Materials. 2020. V. 13. № 16. P. 3454.
53. Clasen C., Kulicke W.M. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1839.
54. Skvortsov I.Y., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Vashchenko A.F., Chernikova E.V., Toms R.V., Kulichikhin V.G. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 4. P. 1.
55. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1988.



УДК 541.64:547.995

## ГИДРОГЕЛИ N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)ХИТОЗАНА С ВАНИЛИНОМ

© 2022 г. А. В. Скатова<sup>а</sup>, А. В. Борода<sup>б</sup>, Ю. О. Привар<sup>а</sup>, А. Б. Слободюк<sup>а</sup>,  
Е. В. Кантемирова<sup>а</sup>, С. Ю. Братская<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, Россия<sup>б</sup> Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения  
Российской академии наук 690041 Владивосток, ул. Пальчевского, 17, Россия

\*e-mail: sbratska@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 19.08.2022 г.

В развитие концепции формирования стимулчувствительных биоразлагаемых гидрогелей с использованием подходов динамической ковалентной химии было исследовано гелеобразование в растворе низкомолекулярного N-(2-карбоксиэтил)хитозана в присутствии ванилина. Показано, что в отличие от хитозана его карбоксиалкилированное производное можно применять для получения гидрогелей с хорошими механическими свойствами и низкой цитотоксичностью. Анализ влияния мольного отношения ванилин : N-(2-карбоксиэтил)хитозана на степень функционализации полимера сшивающим агентом и реологические свойства полимера в 3 М растворе мочевины показал, что наряду с гидрофобными взаимодействиями межмолекулярные водородные связи играют важную роль в стабилизации структуры полученных гидрогелей.

DOI: 10.31857/S2308113922700139

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие динамическую ковалентную химию широко применяют для получения стимулчувствительных и самозалечивающихся гидрогелей биомедицинского назначения [1–5]. Один из возможных вариантов реализации этого подхода заключается в сшивке хитозана и его производных ароматическими альдегидами [6–9], причем за счет гидрофобного упорядочения ароматических фрагментов в основаниях Шиффа гелеобразование наблюдается и в результате взаимодействия с моноальдегидами, когда межмолекулярные ковалентные сшивки не образуются [6, 7]. В отличие от гидрогелей хитозана, полученных сшивкой глutarовым альдегидом и другими алифатическими диальдегидами, динамическая природа иминной связи с ароматическими альдегидами определяет рН-чувствительность таких систем: в кислой и щелочной среде равновесие смещается в сторону исходных веществ (полиамин и альдегида), вследствие чего надмолекулярная структура гидрогелей или пленок, стабилизированная гидрофобными взаимодействиями, разрушается. Поскольку многие ароматические альдегиды обладают высокой биологической активностью, их высвобождение из пленок и гидрогелей хитозана обеспечивает фунгицидные [7, 10] и антимикробные [6] свойства материалов. В слу-

чае производных хитозана, растворимых в нейтральной и щелочной среде, рН-чувствительные гидрогели могут быть использованы как средство доставки инкапсулированных лекарственных средств при физиологических значениях рН [8].

Интерес к применению ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) для получения гидрогелей хитозана связан с доступностью ванилина, низкой токсичностью [11] и широким спектром биологической активности, в том числе нейропротекторной, противоопухолевой, антиоксидантной и антимикробной [12]. Однако в отличие от салицилового альдегида гидроксигруппа в ванилине находится в *para*-положении относительно альдегидной группы и не обеспечивает формирование “иминного замка” [13] – водородной связи между *ortho*-гидроксильной группой альдегида и аминогруппой полимера, значительно улучшающего устойчивость иминной связи в салицилимине хитозана. Ниже показаны возможные структурные фрагменты при сшивке N-(2-карбоксиэтил)хитозана (КЭХ) ванилином и салициловым альдегидом (схема 1).

При взаимодействии хитозана с ванилином в растворе образуются очень слабые гидрогели, механические свойства которых повышают путем введения неорганических частиц [14] или использования дополнительных сшивающих агентов, например триполифосфата натрия [15]. В плен-

ках хитозана [16, 17], полученных испарением растворителя (воды), степень конверсии ванилина при образовании основания Шиффа увеличивается до 80% по сравнению с конверсией 7–12% в растворе [16]. В результате эффективность гидрофобных взаимодействий повышается, а скорость растворения полученных пленок в слабокислой среде заметно понижается.

Поскольку при взаимодействии с салициловым альдегидом карбоксиалкилхитозаны формировали гидрогели при значительно более низких мольных отношениях альдегид : полимер, чем хитозан [18], но проявляли достаточно высокую цитотоксичность даже при низких содержаниях салицилового альдегида, в настоящей работе рассмотрена возможность применения менее токсичного ванилина для формирования стимулчувствительных гидрогелей биомедицинского назначения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали низкомолекулярный хитозан с молекулярной массой  $30 \times 10^3$  и степенью дезацетилирования 0.9 (“BioLogHerpe GmbH”, Германия); N-(2-карбоксиэтил)хитозан (КЭХ) со степенью карбоксиэтилирования 0.38, синтезированный из низкомолекулярного хитозана по методике [19]; мочевины (99%, “Sigma-Aldrich”, США) и ванилин (99%, “Sigma-Aldrich”).

3%-ный раствор хитозана готовили растворением сухого полимера в 1%-ном растворе уксусной кислоты, pH доводили до 4.9 ед. добавлением 0.1 М раствора NaOH. 3%-ный раствор КЭХ приготавливали растворением натриевой формы полимера в водном растворе, pH доводили до 8.3 ед. добавлением 0.1 М раствора HCl.

Гидрогели хитозана и КЭХ получали смешиванием растворов ванилина в ДМСО и полимеров при мольном отношении ванилин : хитозан, равном 1 : 1, 1 : 2.5, 1 : 5, 1 : 10. Во всех случаях объемное отношение ДМСО : вода в гидрогеле составляло 1 : 10.

Реологические исследования гидрогелей проводили при температуре  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$  в осцилляционном (динамическом) режиме в диапазоне частот колебаний 0.2–100 Гц с использованием реометра “Physica MCR 301” (“Anton Paar GmbH”, Австрия) с измерительным модулем плоскость–плоскость диаметром 25 мм.

Растворимость гидрогелей КЭХ в зависимости от pH исследовали при  $25^\circ\text{C}$  в фосфатных буферах (“PanEco Ltd.”, Россия), определяя количество полимера, перешедшего из гидрогеля в раствор, методом коллоидного титрования [18]. Для этого около 300 мг гидрогеля КЭХ помещали в 3 мл буфера через 72 ч после добавления ванилина и осторожно перемешивали при  $25^\circ\text{C}$  в течение

24 ч на орбитальном шейкере “PSU-20i” (“Biosan”, Латвия) со скоростью 30 об/мин, после чего отбирали аликвоту раствора над гелем объемом 0.2 мл и титровали при pH 10.5 стандартным раствором полидиаллилдиметиламмоний хлорида с содержанием катионных групп 0.001 моль/л. Для сравнения в аналогичных условиях титровали раствор после полного растворения гидрогеля при pH 11. Коллоидное титрование проводили до точки нулевого заряда в автоматической компьютеризированной установке, включающей титратор “Mutek PCD-T3” и детектор заряда частиц “Mutek PCD-04” (“BTG Instruments GmbH”, Германия). Растворимость  $P$  гидрогелей рассчитывали по формуле

$$P = \frac{CT_{\text{pH}} \times m_0}{CT_0 \times m_{\text{pH}}} \times 100\%,$$

где  $CT_{\text{pH}}$  и  $CT_0$  – объемы титранта, ушедшие на титрование аликвоты раствора над гидрогелем после растворения при выбранном значении pH и раствора после полного растворения гидрогеля при pH 11 соответственно;  $m_{\text{pH}}$  и  $m_0$  – массы гидрогелей, растворяемых при выбранном значении pH и pH 11 соответственно.

Кинетику растворения гидрогелей КЭХ, полученных при мольном отношении ванилин : полимер = 1 : 2.5, исследовали при  $37^\circ\text{C}$  в фосфатном буфере с pH 8 и в питательной среде Игла, модифицированной Дульбекко (DMEM, кат. номер #12800017, Gibco™, “Thermo Fisher Scientific”, Великобритания), используемой для культивирования клеток, с добавлением 10 об. % (эмбриональной телячьей сыворотки (“HyClone”, США)). Изменение массы гидрогеля оценивали гравиметрически. Ввиду того, что растворение и набухание гидрогелей с динамической ковалентной связью происходит одновременно, положительные значения соответствовали преобладанию процесса набухания над растворением.

Для определения степени модификации (ИК-фурье и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров) гидрогели КЭХ тщательно промывали этанолом и сушили на воздухе через 72 ч после добавления ванилина. Содержание C, N, H в воздушно-сухих образцах находили методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе “EuroEA3000” (“Eurovector”, Италия). Для КЭХ с естественной влажностью 19% средние значения составили: C – 36.48%, N – 5.78%, H – 7.42%, атомное отношение C : N равно 7.37.

Степень модификации  $\alpha$  рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{C/N_{\text{КЭХ-В}} - C/N_{\text{КЭХ}}}{n},$$

где  $C/N_{\text{КЭХ-В}}$  и  $C/N_{\text{КЭХ}}$  – атомные отношения углерод/азот в модифицированном ванилином и

исходном полимере соответственно,  $n$  – число атомов углерода в ванилине ( $n = 8$ ).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре “Bruker Avance AV-300” (ФРГ) с частотой протонного резонанса 300 МГц. Для регистрации спектров использовали методику кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом (CP-MAS). Частота вращения образца составляла 7 кГц. Внешним стандартом химического сдвига служил тетраметилсилан, ошибка измерения сдвига составляла 0.3 м.д.

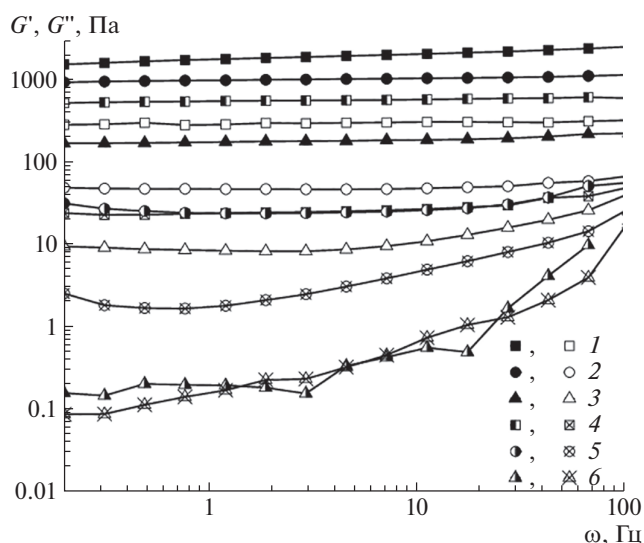
Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье регистрировали на ИК-спектрометре “Affinity-1” с приставкой “MIRacle 10 FTIR” (“Shimadzu”, Япония).

Для анализа цитотоксичности раствор ванилина в ДМСО добавляли в концентрациях, соответствующих мольным отношениям ванилин : хитозан, равным 1 : 2.5 (11.2 мг/мл), 1 : 5 (5.6 мг/мл) и 1 : 10 (2.8 мг/мл) к клеткам НСТ 116 (“Sigma-Aldrich” США), культивируемым в 24-луночных планшетах (TPP, Швейцария) при плотности  $100 \times 10^3$  клеток/лун в 1 мл питательной среды DMEM с добавлением 10% (об/об) эмбриональной телячьей сыворотки, 3.7 мг/мл бикарбоната натрия (“Sigma-Aldrich”), однократной смеси заменимых аминокислот, 100 ед.ак./мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (все “Gibco”). Для анализа цитотоксичности гидрогелей к 330 мкл гидрогеля добавляли 1170 мкл суспензии клеток ( $20 \times 10^3$  клеток) в питательной среде DMEM.

Через 24 ч культивирования при  $+37^\circ\text{C}$ , 5%  $\text{CO}_2$  и относительной влажности 90% в присутствии ванилина и через 1, 2 и 3 суток в присутствии гидрогелей жизнеспособность и функциональную активность клеток анализировали с помощью окрашивания флуоресцентными красителями с последующей проточной цитометрией, как описано ранее [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы показали, что важным преимуществом использования карбоксиалкилхитозанов для получения стимул-чувствительных гидрогелей в присутствии салицилового альдегида является возможность гелеобразования при физиологическом значении pH и при более низких мольных отношениях альдегид : полимер, чем в растворах хитозана [18]. Это в первую очередь связано с низкой стабильностью Шиффовых оснований при  $\text{pH} < 5$  и соответственно быстрым разупорядочением гидрофобных ассоциатов, обеспечивающих формирование трехмерной гелевой сетки в слабо кислых растворах хитозана в отличие от слабо щелочных растворов карбоксиалкилхитозанов. В случае салицилимина хитозана стабильные гидрогели хитозана с ванилином (модуль на-



**Рис. 1.** Частотные зависимости модулей накопления (1–3) и потерь (4–6) гидрогелей КЭХ с салициловым альдегидом (1–3) и ванилином (4–6), полученных при мольном отношении альдегид : полимер = 1 : 2.5 (1, 4), 1 : 5 (2, 5), 1 : 10 (3, 6). Время гелеобразования 72 ч, температура  $25^\circ\text{C}$ . Данные для гидрогелей КЭХ с салициловым альдегидом приведены по работе [18].

копчений более 80 кПа) удалось получить только в растворах с высокой концентрацией высокомолекулярного хитозана [20].

В соответствии с литературными данными в наших экспериментах не наблюдали начала гелеобразования в 3%-ном растворе низкомолекулярного хитозана при мольных отношениях ванилин : полимер от 1 : 10 до 1 : 1 в течение 7 суток. Однако введение ванилина в раствор низкомолекулярного КЭХ в эквимольном отношении привело к мгновенному образованию геля и его быстрому синерезису. Время гелеобразования увеличивалось с 2 мин до 3 суток при отношении ванилин : КЭХ = 1 : 2.5 и 1 : 10 соответственно. Гелеобразование проходило равномерно во всем объеме с образованием прозрачных гидрогелей, хотя и более слабых по сравнению с гидрогелями салицилимина КЭХ, описанными нами ранее [18] (рис. 1).

Согласно данным элементного анализа (табл. 1) степень модификации КЭХ при отношении ванилин : полимер = 1 : 1 близка к значению 0.19, ранее установленному для салицилимина КЭХ [18], в растворе которого не наблюдали мгновенного формирования гидрогеля и его синерезиса. Ранее авторы работы [11] предположили, что при взаимодействии ванилина и хитозана помимо взаимной и водородной связей между гидроксильными группами ванилина и хитозана может образовываться дополнительная ковалентная ацетальная/полуацетальная связь, примеры та-

**Таблица 1.** Элементный состав и степень модификации гидрогелей КЭХ, полученных при разном мольном отношении ванилин : полимер

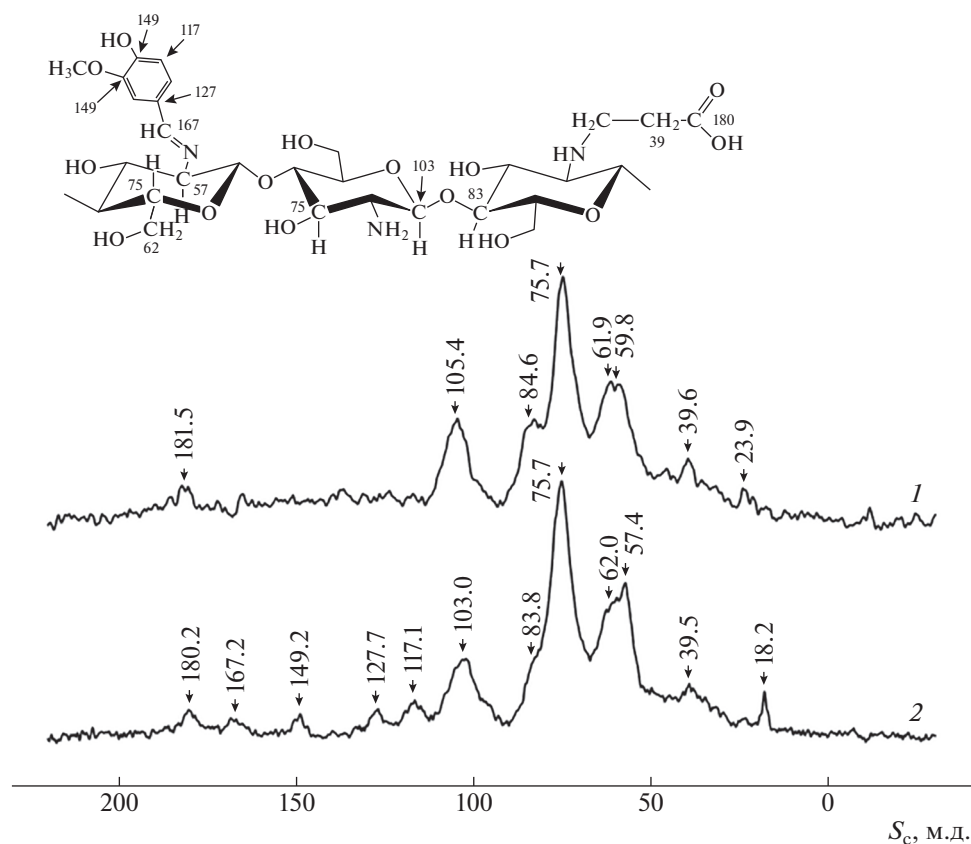
Мольное отношение альдегид : полимер	Содержание, мас. %			Атомное отношение С : N	Степень модификации
	С	Н	N		
1 : 1	45.4 ± 0.1	8.85 ± 0.01	6.04 ± 0.03	8.79 ± 0.07	0.18 ± 0.01
1 : 2.5	43.4 ± 0.9	8.8 ± 0.20	5.84 ± 0.10	8.68 ± 0.01	0.16 ± 0.01
1 : 5	42.6 ± 0.2	8.9 ± 0.10	5.95 ± 0.06	8.3 ± 0.05	0.12 ± 0.01

кой шивки имеются в литературе и для других полисахаридов [22, 23]. Однако в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  гидрогеля КЭХ с ванилином новые сигналы, которые можно было бы отнести к образованию ацеталей и полуацеталей (хим. сдвиг в области 94–108 м.д. [23]), отсутствовали (рис. 2). Относительно исходного полимера идентифицировали только сигналы, относящиеся к атомам углерода в ванилине и углероду при иминной связи.

Наиболее вероятно, что в гидрогелях КЭХ с ванилином значительную роль играют не дополнительные ковалентные связи, а межмолекулярные водородные связи между свободными и связанными с полимером молекулами ванилина, что

способствует образованию гидрофобных доменов, и соответственно вытеснению воды из полимерной сетки (схема 1). Косвенно это подтверждается тем, что при очень незначительных отличиях в величинах степени модификации для гидрогелей, полученных при мольных отношениях ванилин : КЭХ = 1 : 1 и 1 : 2.5 (табл. 1), в последнем случае синерезис не наблюдали.

Заметные различия в реологических свойствах гидрогелей КЭХ с ванилином и салициловым альдегидом, полученных при мольном отношении альдегид : КЭХ = 1 : 2.5 в 3 М растворе мочевины, также подтверждают большую роль водородных связей на начальных этапах формирова-

**Рис. 2.** Спектры CP/MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  КЭХ (1) и гидрогеля КЭХ с ванилином (2), полученного при эквимольном отношении альдегид : полимер.

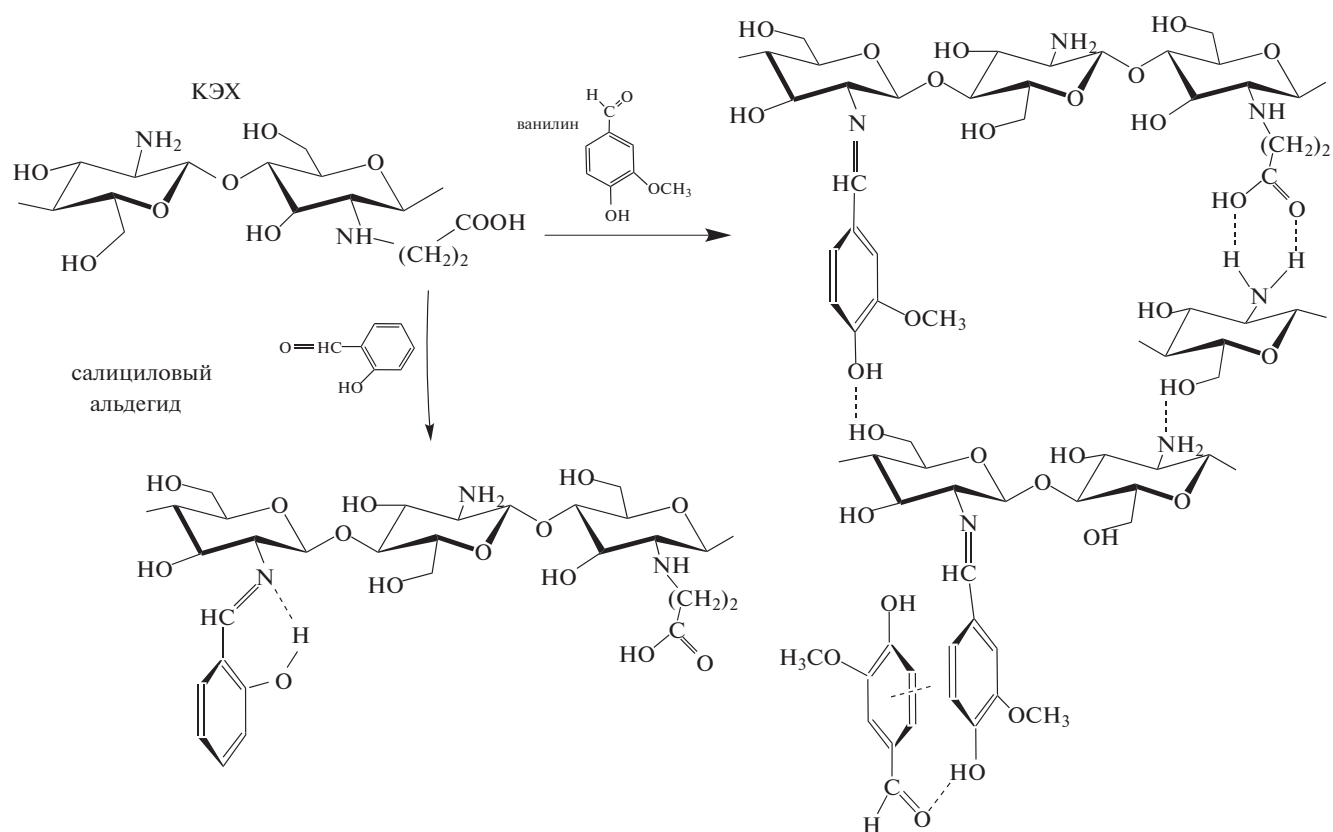
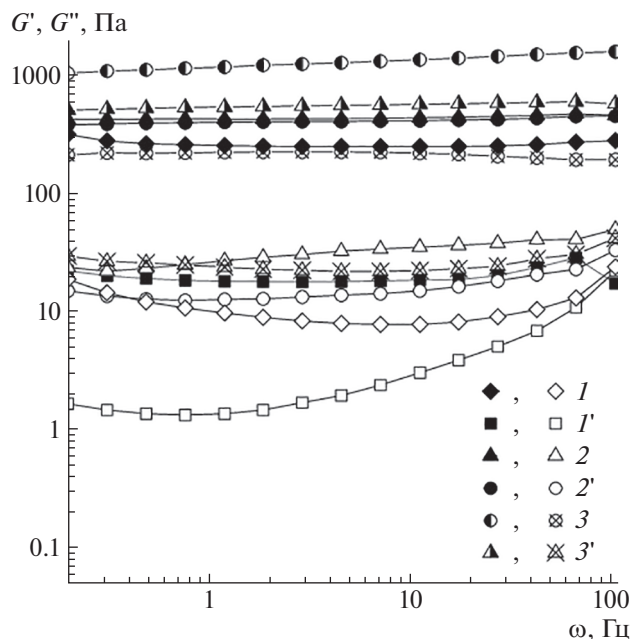


Схема 1

ния гидрогелей с ванилином (рис. 3). Через 24 ч, т.е. после завершения основного этапа гидрофобного упорядочения, присутствие мочевины влияло только на реологические свойства гидрогеля с салициловым альдегидом, в котором внутримолекулярная водородная связь определяет повышенную стабильность динамической иминной связи и, следовательно, эффективность формирования трехмерной структуры геля за счет гидрофобных взаимодействий между звеньями полимера с привитыми ароматическими заместителями. Вместе с тем, стоит отметить, что с уменьшением мольного отношения альдегид : КЭХ (1 : 5) влияние мочевины на реологические свойства гидрогелей наблюдали через 72 ч после добавления как ванилина, так и салицилового альдегида (данные не приводятся). Наиболее заметные изменения в ИК-спектрах продуктов взаимодействия КЭХ с ванилином (рис. 4) заключаются в появлении новой полосы при  $1280\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям С–О в фенольном гидроксиле ванилина, а также перераспределению интенсивностей полос в области  $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются водородные связи [24]. Таким образом, наряду с гидрофобными взаимодействиями межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями

действительно играют важную роль в формировании надмолекулярных структур в этих системах.

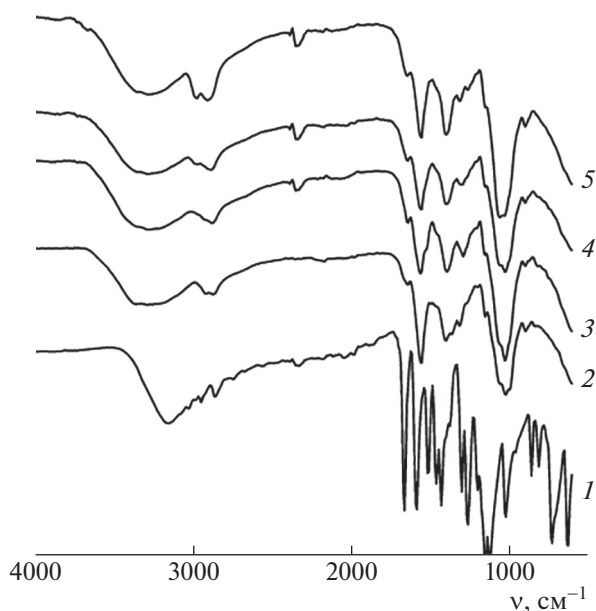
Динамическая природа связи в основаниях Шиффа хитозана с ароматическими аминами определяет рН-чувствительность таких гидрогелей и высвобождение альдегидов в раствор в кислой или щелочной среде [25]. Однако, в случае хитозана, который растворяется только в кислой среде, разрушение трехмерной структуры гидрогелей оснований Шиффа возможно только в кислой среде при  $\text{pH} < 4$  [24], что ограничивает применение таких материалов как стимулчувствительных в физиологических условиях. Растворимость карбоксиалкилхитозанов в нейтральной и слабощелочной среде, где устойчивость иминной связи максимальна, позволяет не только получить более стабильные гидрогели, но и обеспечить возможность их диссоциации при физиологическом значении рН. Описанные ранее гидрогели высокомолекулярного хитозана с ванилином, полученные при мольном отношении ванилин : хитозан = 2 : 1 [20] и имеющие модуль накоплений более, чем на порядок выше, по сравнению с гидрогелями низкомолекулярного КЭХ с ванилином (рис. 1), полностью растворялись за 15 и 5 ч при температуре 23 и  $45^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 5). Как видно на рис. 5, в диапазоне



**Рис. 3.** Частотные зависимости модулей накопления (темные точки) и потерь (светлые) гидрогелей КЭХ с ванилином (1, 1', 2, 2') и салициловым альдегидом (3, 3'), полученных при мольном отношении альдегид : полимер = 1 : 2.5 в водном растворе (1–3) и в 3 М растворе мочевины (1'–3'). Время гелеобразования 72 ч, температура 25°C. Данные для гидрогелей КЭХ с салициловым альдегидом приведены по работе [18].

pH 4–8 растворимость гидрогелей КЭХ с ванилином, полученных при мольных отношениях ванилин : КЭХ = 1 : 2.5 и 1 : 5, в течение 24 ч при температуре 25°C не превышала 20%.

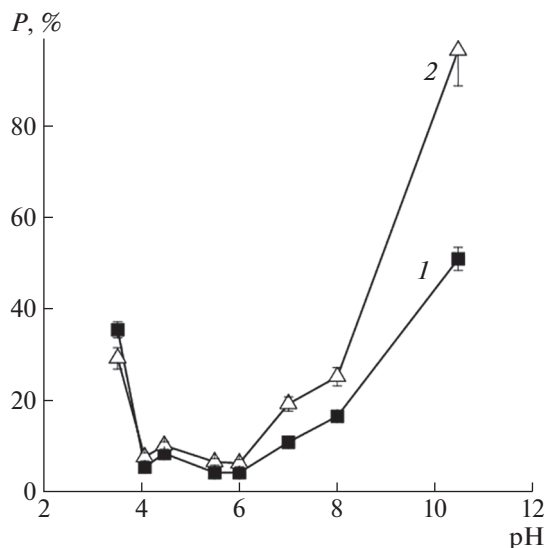
Обычно исследования набухания и растворимости гидрогелей для биомедицинского применения ограничиваются испытаниями в фосфатном буферном растворе при физиологическом значении pH. Однако установленное нами ранее значительное влияние аминокислот и белков на скорость растворения гидрогелей салицилиминов вследствие протекания реакции трансиминирования [9] свидетельствует о важности оценки стабильности стимулчувствительных гидрогелей в условиях, максимально приближенных к физиологическим условиям для клеток человека. Приведенные на рис. 6 данные по изменению массы гидрогелей при температуре 37°C в фосфатном буфере и среде DMEM для культивирования клеток млекопитающих подтверждают как более высокую стабильность гидрогелей КЭХ с ванилином по сравнению с аналогичными гидрогелями хитозана [20], так и значительно более высокую скорость растворения гидрогеля в присутствии аминокислот и белков. В первые 24 ч, за которые гидрогель КЭХ полностью растворился в среде DMEM, масса гидрогеля в фосфатном буфере увеличилась вдвое за счет набухания (рис. 6),



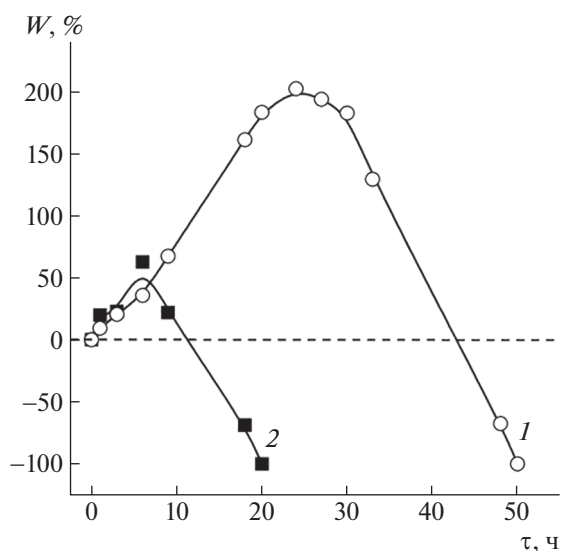
**Рис. 4.** ИК-спектры ванилина (1), КЭХ (2) и гидрогелей КЭХ с ванилином, полученных при мольном отношении ванилин : КЭХ = 1 : 5 (3), 1 : 2.5 (4), 1 : 1 (5).

при этом растворимость гидрогеля, определенная по результатам коллоидного титрования, как и при растворении при 25°C (рис. 5), не превышала 20%.

На рис. 7 представлены результаты анализа жизнеспособности и функциональной активности клеток НСТ 116 с помощью проточной цитометрии после культивирования в присутствии

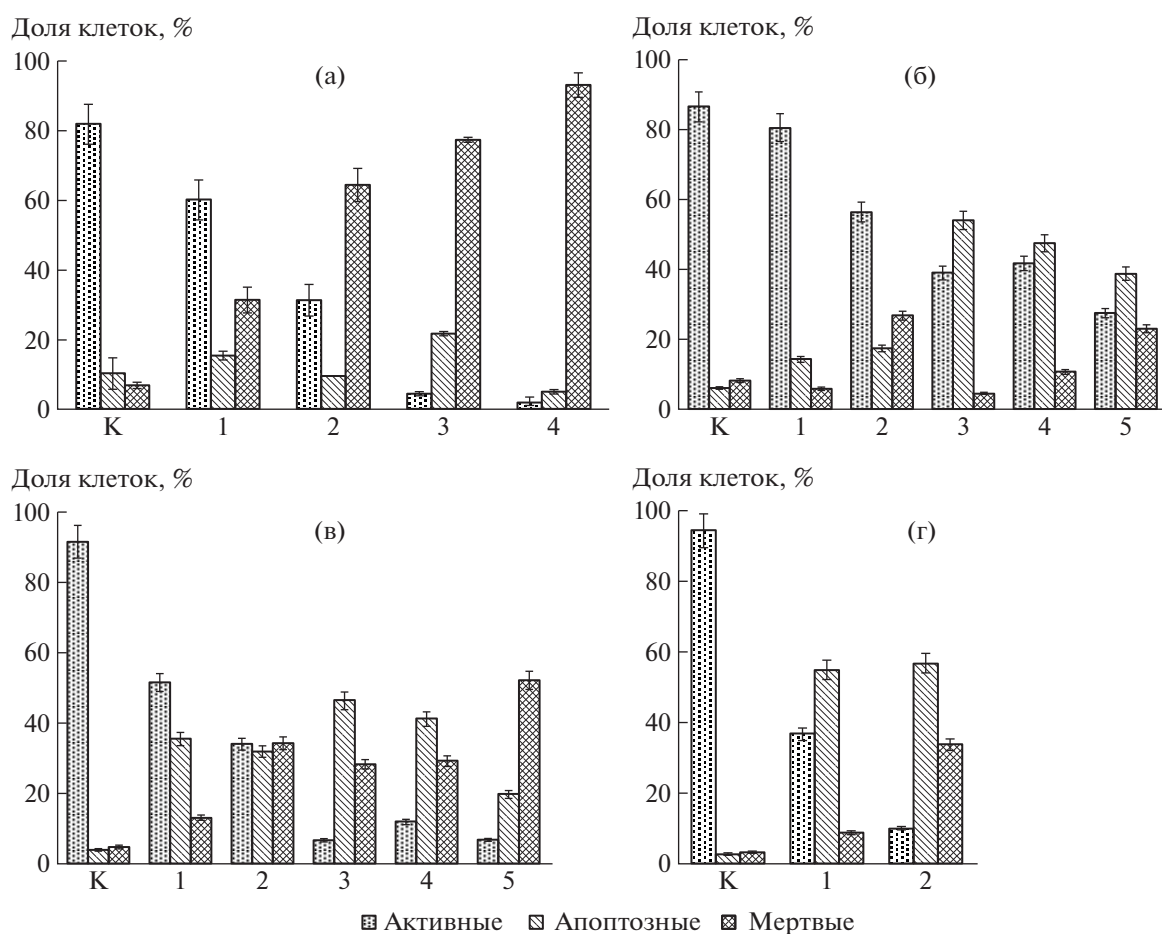


**Рис. 5.** Растворимость  $P$  гидрогелей КЭХ, полученных при мольном отношении ванилин : КЭХ = 1 : 2.5 (1) и 1 : 5 (2), в зависимости от pH при 25°C и времени контакта 24 ч.



**Рис. 6.** Изменение массы гидрогеля  $W$  в процессе выдержки в фосфатном буферном растворе (1) и среде DMEM (2) при  $37^\circ\text{C}$  и pH 8. Гидрогель получен при мольном отношении ванилин : КЭХ = 1 : 2.5.

сшивающих агентов и гидрогелей. Клетки окрашивали с помощью  $\text{H}_2\text{DCFDA}$  для оценки активности митохондрий клеток,  $\text{TO-PRO-3}^{\text{TM}}$  для детекции апоптозных клеток и  $\text{DAPI}$  для окраски мертвых клеток. Доля функционально активных клеток в контрольной культуре (К) в течение 3 суток была выше 80%, доля апоптозных клеток составляла 2.5–10.5%, а мертвых – 3–8%. Культивирование в течение 24 ч в присутствии ванилина (рис. 7а) приводило к значительному дозозависимому понижению доли активных клеток и резкому увеличению доли мертвых клеток, причем гибель большей части клеток не была связана с запуском апоптоза. Цитотоксичность ванилина была значительно ниже (рис. 7а, область 1) по сравнению с салициловым альдегидом (рис. 7а, область 4) при той же мольной концентрации. Существенно меньшую токсичность для клеток наблюдали для гидрогелей КЭХ с ванилином в течение 3 суток культивирования по сравнению с гидрогелями салицилиминов КЭХ. Через 24 часа



**Рис. 7.** Результаты оценки жизнеспособности и функциональной активности клеток карциномы прямой кишки человека (НСТ 116). а: Клетки после культивирования в течение 24 ч в присутствии сшивающих агентов в количествах, соответствующих мольному отношению к полимеру при сшивке, ванилин : КЭХ = 1 : 10 (1), 1 : 5 (2), 1 : 2.5 (3); салициловый альдегид : КЭХ = 1 : 5 (4); б–г: клетки после культивирования в присутствии гидрогелей КЭХ в течение 24 (б), 48 (в) и 72 ч (г), ванилин : КЭХ = 1 : 5 (1), 1 : 2.5 (2), салициловый альдегид : КЭХ = 1 : 10 (3), 1 : 5 (4) и 1 : 2.5 (5).

культивирования в присутствии гидрогеля КЭХ с ванилином, полученного при мольном отношении ванилин : КЭХ = 1 : 5 (рис. 7б, область 1), активность и жизнеспособность клеток недостоверно отличались от таковых контрольных клеток (рис. 7б, К). В то же время присутствие гидрогеля салицилимина КЭХ с тем же мольным отношением альдегид : полимер приводило к понижению доли активных клеток до 27–40% (рис. 7б, области 3–5) через 24 ч, а через 48 ч таких клеток оставалось всего 6–12% (рис. 7в, области 3–5). В связи с этим анализ состояния клеток через 72 ч культивирования (рис. 7г) был целесообразен только для клеток в гидрогелях ванилина. В гелях, полученных при мольном отношении ванилин : КЭХ = 1 : 5 (рис. 7г, область 1), функционально активными оставались около 40% клеток, а у значительной доли клеток (55%) наблюдали индукцию апоптоза. Несмотря на это, гидрогели КЭХ, полученные с использованием ванилина, в ряде случаев можно рассматривать как более перспективную альтернативу гидрогелям салицилиминов хитозана и КЭХ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование гелеобразования в растворе низкомолекулярного КЭХ со степенью замещения 0.38 в присутствии ванилина показало, что в отличие от хитозана КЭХ с ванилином можно использовать для получения стимулчувствительных гидрогелей с хорошими механическими свойствами. Скорость высвобождения ванилина как биологически активного альдегида из гидрогеля также может быть существенно снижена при использовании вместо хитозана его карбоксиалкилированного производного. Исследование влияния ванилина и гидрогелей КЭХ с ванилином на жизнеспособность опухолевых клеток НСТ 116 подтвердило более низкую цитотоксичность полученных материалов по сравнению с гидрогелями, сшитыми салициловым альдегидом. Быстрое образование гидрогелей с малотоксичным ванилином, может быть полезным в 3D-печати для стабилизации структуры гидрогеля КЭХ, когда скорость образования основных ковалентных швов, в том числе фотосшивков, недостаточно высока, и ванилин играет роль “жертвенного” сшивающего агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00399).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson A., Gasparini G., Matile S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 6. P. 1948.
2. *Wang L.L., Highley C., Yi-Cheun Y., Galarraga J.H., Uman S., Burdick J.* // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2018. V. 106. № 4. P. 865.
3. *Huang S., Kong X., Xiong Yi., Zhang X.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 141. № 80. P. 110094.
4. *Ye J., Fu Sh., Zhou Sh., Li M., Li K., Sun W., Zhai Yi.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 139. № 5. P. 110024.
5. *Guo B., Qu J., Zhao X., Zhang M.* // *Acta Biomater. Acta Materi.Inc.* 2019. V. 84. P. 180.
6. *Marin L., Ailincăi D., Mares M., Paslaru E., Cristea M., Niva V., Simionescu B.* // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 117. P. 762.
7. *Iftime M., Rosca I., Sandu A.-I., Marin L.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2022. V. 205. № 8. P. 574.
8. *Qu J., Zhao X., Ma P., Guo B.* // *Acta Biomater. Acta Mater. Inc.* 2017. V. 58. P. 168.
9. *Bratskaya S.Yu., Skatova A.V., Privar Yu.O., Boroda A.V.* // *Gels.* 2021. V. 7. № 4. P. 188.
10. *Jagadish R.S., Divyashree K.N., Viswanath P., Srinivas P.* // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. № 1. P. 110.
11. *Zou Q., Li J., Li Yu.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 79. P. 736.
12. *Arya S.S., Rookes J., Cahill D., Lenka S.* // *Adv. Tradit. Med.* 2021. № 21. P. 1.
13. *Kovaříček P., Lehn J.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 22. P. 9446.
14. *Hu J., Wanhg Z., Miszuc J., Zhu M., Lansakara T., Tivanski A., Banas J., Sun H.* // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 271. P. 118440.
15. *Hunger M., Domalik-Pyzik P., Reczynska K., Chlopek J.* // *Eng. Biomater.* 2020. V. 155. P. 2.
16. *Marin L., Stoica Iu., Mares M., Dinu V., Simionescu B., Barboiu M.* // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. № 27. P. 3353.
17. *Zhang Z.H., Han Z., Zeng X., Xiong X., Liu Yu.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 81. P. 638.
18. *Bratskaya S.Yu., Privar Yu.O., Skatova A.V., Slobodyuk A.B., Kantemirova E.V., Pestov A.V.* // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 274. P. 118618.
19. *Pestov A.V., Zhuravlev N.A., Yatluk Y.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. № 7. P. 1154.
20. *Xu C., Zhan W., Tang X., Mo F., Fu L., Lin B.* // *Polym. Test.* 2018. V. 66. P. 155.
21. *Tomihata K., Ikada Y.* // *J. Polym. Sci.* 1997. V. 35. № 16. P. 3553.
22. *Distantina S., Rochmadi R., Fanrurrozi M., Wiratni W.* // *Eng. J.* 2013. V. 17. № 3. P. 57.
23. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of spectral data / Ed. by E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Af-folter.* Berlin: Springer, 2000.
24. *Iftime M.M., Morariu S., Marin L.* // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 165. P. 39.
25. *Chabbi J., Jennah O., Katir N., Lancini M., Bousmina M., Kadib A.* // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 183. № 1. P. 287.