

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 6, серия Б, 2022

КАТАЛИЗ

Изучение бис(имино)пиридильного комплекса Fe(II) и титан-магниевого катализатора, закрепленных на нафене, для синтеза композитов ПЭ–нафен методом полимеризации *in situ*

В. Н. Панченко, В. А. Захаров, М. А. Мацько

393

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Исследование термических свойств поликарбамидов

Н. В. Бузин, Г. М. Мухаметова, А. Г. Киселев, А. А. Гриднев, В. Г. Крашенинников

402

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Новые полихинолины: синтез и свойства

*М. Я. Гойхман, И. В. Подешво, Н. Л. Лорецян, А. В. Пенькова, А. И. Кузьмина,
И. А. Валиева, И. В. Гофман, А. В. Якиманский*

407

Контролируемая сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата в условиях обратимой передачи цепи и термическое поведение полученных сополимеров

*Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд, М. С. Балашов, Н. И. Прокопов,
А. В. Плуталова, Е. В. Черникова*

417

Синтез анионитов на основе 4-винилпиридина и алкилдигалогенидов и их применение в сорбции ионов благородных металлов и реакции присоединения CO₂ к эпоксидам

Л. А. Павлова, С. Е. Любимов, Е. Г. Кононова, В. А. Даванков, Ю. А. Максимова

428

Синтез, термическое и фазовое поведение полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновыми группами

*Е. А. Заборин, О. В. Борцев, М. С. Скоротецкий, В. В. Городов,
А. В. Бакиров, М. С. Полинская, С. Н. Чвалун, С. А. Пономаренко*

435

Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов

Ю. В. Биличенко, Фам Ван Тхуан, Р. С. Борисов, В. В. Киреев

450

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Контролируемый синтез сополимеров N-виниламидоэтантарной кислоты и винилового спирта для иммобилизации низкомолекулярных биологически активных веществ

А. И. Гостев, Е. В. Сивцов, Д. В. Григорьев

459

КОМПОЗИТЫ

Сравнительный анализ магнитореологического эффекта в мягких изотропных и анизотропных магнитоактивных эластомерах

С. А. Костров, В. В. Городов, А. М. Музафаров, Е. Ю. Крамаренко

471

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА Fe(II) И ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА НАФЕНЕ, ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ ПЭ–НАФЕН МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *in situ*

© 2022 г. В. Н. Панченко^{a,*}, В. А. Захаров^a, М. А. Мацько^a^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Россия

*e-mail: panchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Синтезированы два катализатора на поверхности дегидроксилированного нановолокнистого оксида алюминия нафена нанесением (1) 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида Fe(II) (LFeCl₂) и (2) последовательной обработкой нафена MgBu₂ и TiCl₄. Показано, что MgBu₂ взаимодействует с терминальными группами OH носителя с образованием поверхностных групп =Al-O-Mg-Bu. TiCl₄ взаимодействует с этими группами с образованием титанмагниевого катализатора. Комплекс LFeCl₂ закрепляется на носителе в результате взаимодействия с сильными льюисовскими кислотными центрами, содержащимися на его поверхности. Полученные катализаторы проявляют высокую активность в полимеризации этилена. Методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной спектроскопии изучено образование ПЭ на поверхности нановолокон нафена и морфология частиц композита полиэтилен–нафен.

DOI: 10.31857/S2308113922700243

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные нанокомпозитные материалы (ПНКМ) представляют существенный интерес, поскольку небольшие количества наноразмерных компонентов различной природы позволяют эффективно регулировать физико-механические характеристики полимера [1, 2]. Перспективным методом получения таких материалов с однородным распределением наноразмерного компонента в полимерной матрице является метод полимеризации *in situ* [3].

Для получения ПНКМ методом *in situ* возможно использование различных каталитических систем: металлоценовых комплексов [4, 5], постметаллоценовых комплексов различного состава [6, 7], а также катализаторов Циглера–Натта [1, 3]. В качестве наноразмерного компонента, вводимого в полимерную матрицу, применялись слоистые силикаты [1, 4], оксид кремния [6], оксид алюминия [5], многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [8] и другие наноматериалы.

Сравнительно новым перспективным нанокомпонентом для получения ПНКМ является нафен (NAFENTM), который представляет собой нановолокна γ -оксида алюминия с однонаправ-

ленной структурой [9]. Нафен обладает сверхвысокой механической прочностью и стабильностью. Работ по исследованию нафена немного. Так, в работе [10] были исследованы фазовые превращения и морфологические изменения коммерческих нановолокон оксида алюминия диаметром 7 и 40 нм в процессе термообработки. Было показано, что нановолокна γ -Al₂O₃ термодинамически стабильны до 1250°C, что существенно отличает его от обычного γ -Al₂O₃, для которого фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при температурах выше 600°C. Согласно данным ИК-спектроскопии, поверхностный состав групп OH близок к обычному, характерному для γ -Al₂O₃. На поверхности оксида алюминия существуют терминальные, мостиковые и водородно-связанные группы OH, характеризующиеся в ИК-спектрах полосами в области 3300–3800 см⁻¹. В работе [11] отмечено, что нафен, полученный в виде метастабильной фазы γ -Al₂O₃, со временем в результате взаимодействия с водой, содержащейся в воздухе, трансформируется в другую более стабильную фазу байерит.

Известен ряд работ по применению нафена для получения ПНКМ [5, 12]. В этих работах по-

лимеризацией *in situ* на гомогенном катализаторе *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилатюмоксан были получены композитные материалы, состоящие из нафена и рентгеноаморфного сополимера этилена с пропиленом, растворимого в реакционной среде. Было показано [12], что эластомерные нанокомпозиты (0.01–3 мас. % нафена) имеют улучшенные физико-механические свойства и повышенную устойчивость к термоокислительной и термической деградации. В литературе отсутствуют данные о получении композиционных материалов, содержащих нафен и сверхвысокомолекулярный ПЭ, а также полукристаллические полиолефины (полиэтилен, полипропилен).

Кроме того, нет данных о характере взаимодействия наноматериала с активным компонентом катализатора и о формировании полимера в таких системах. Эта информация является полезной и важной для выявления общих черт и различия между микро- и наноматериалами.

Ранее нами были синтезированы композиты ПЭ с многослойными углеродными нанотрубками методом полимеризации *in situ* на катализаторе, получаемом последовательной обработкой МУНТ магнийорганическим соединением MgBu₂ и TiCl₄ [9]. Предполагалось, что на поверхности МУНТ формируется титан-магниевый катализатор состава TiCl₃ · MgCl₂. Этот катализатор, имел высокую активность в полимеризации этилена и позволял в широких пределах регулировать ММ полимера, а также получать сополимер этилена с α-олефинами.

В работах [13, 14], нанесением комплекса 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида Fe(II) (LFeCl₂) на оксид алюминия или силикагель, поверхность которого модифицирована введением алюминия в оксидной фазе, были синтезированы катализаторы, проявляющие высокую активность в полимеризации этилена в присутствии Al(*i*-Bu)₃ в качестве сокатализатора. С помощью исследования ИК-спектров диффузного отражения показано, что LFeCl₂ фиксируется на льюисовских кислотных центрах носителя.

В настоящей работе мы использовали оба этих подхода для синтеза двух типов катализаторов на поверхности нафена. Методом ИК-спектров диффузного отражения был изучен процесс формирования этих катализаторов на поверхности нафена и путем полимеризации *in situ* получены композиты ПЭ–нафен. Морфология этих композитов и влияние на нее типа катализатора исследована методом СЭМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители

2,6-Бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорид Fe(II) синтезировали согласно [15]. В работе использовали нафен™ с удельной поверхностью 132 м²/г. Для синтеза катализатора нафен подвергали ультразвуковой обработке в гептане в течение 30 мин при комнатной температуре с использованием ультразвуковой ванны ПСБ-ГАЛС (60 кГц), а затем сушили.

Гептан сушили над молекулярными ситами, хлористый метилен – над PCl₅. Гептановый раствор триэтилалюминия (0.84 М), TiCl₄, дибутилмагния (“Acros Organics”) (0.5 М, 1 мас. % AlEt₃) использовали без дополнительной очистки и хранили в инертной атмосфере.

Приготовление катализаторов на поверхности нафена

Образец нафена прокаливали на воздухе 4 ч при 500°C, затем перемещали в кварцевую ампулу и прокаливали в вакууме при температуре 550 или 700°C также 4 ч. Прокаленный образец засыпали в предварительно отвакуумированный, прогретый стеклянный реактор, заполненный аргоном и гептаном (20 мл/г), добавляли гептановый раствор Bu₂Mg (3 моль Bu₂Mg/г нафена). Суспензию перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Полученный образец трижды промывали гептаном (20 мл/г нафена) вводили гептан (20 мл/г нафена) и TiCl₄ (1.1 ммоль TiCl₄/г нафена).

Суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс (60 кГц) в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем образец промывали 3 раза гептаном при комнатной температуре (20 мл/г нафена) и добавляли гептан (70 мл/г нафена). Стеклянный реактор с суспензией катализатора помещали в ультразвуковую ванну и выдерживали в течение 20 мин. После этого в токе аргона суспензию вводили в металлический реактор для проведения полимеризации.

Катализатор LFeCl₂/нафен

Катализатор LFeCl₂/нафен был приготовлен согласно работе [16]. Образец нафена прокаливали на воздухе 4 ч при 500°C, затем перемещали в кварцевую ампулу и прокаливали в вакууме 4 ч при 700°C. Прокаленный образец засыпали в предварительно отвакуумированный, прогретый стеклянный реактор, заполненный аргоном и хлористым метиленом (50 мл/г нафена). Добавляли раствор LFeCl₂ в CH₂Cl₂ (0.5% Fe/г нафена). Суспензию перемешивали при 20°C в течение 30 мин. Раствор декантировали, катализатор дважды промывали CH₂Cl₂.

Регистрация ИК-спектров диффузного отражения носителей и катализаторов

ИК-спектры диффузного отражения измеряли в инертной атмосфере, спектры снимали на приборе “FTIR-8400S Shimadzu”, с использованием приставки DRS-8400S в области 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, 100 сканов. ИК-спектры диффузного отражения представлялись в единицах Кубелка–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где R – коэффициент отражения [17].

Химический состав носителей и катализаторов

Содержание магния, титана алюминия и железа в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в плазме (AES–ICP).

Изучение свойств ПЭ

Определение молекулярной массы ПЭ вискозиметрически. Молекулярную массу ПЭ, полученного без водорода, определяли вискозиметрически (M_η). M_η рассчитывали по формуле Марголиеса

$$M_\eta = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49} \quad (2)$$

(η – вязкость раствора полимера в декалине).

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полиэтилена методом ГПХ. Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПЭ анализировали методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии на приборе PL-GPC 200 с использованием RI детектора и Olexis колонок. Полимеры были переведены в 1,2,4-трихлорбензол и стабилизированы 0.0125% 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Анализ полимера проводили при 160°C, скорость потока 1 мл/мин.

Определение температуры плавления и кристалличности в композитах методом ДСК. Измерения выполняли на приборе DSC 204 F1 (“NETZSCH”) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83.

Изучение морфологии нафена и композитов ПЭ–нафен. Микрофотографии образцов носителей и ПЭ получали на приборе “ZEISS Stemi 2000-C”, снабженном CMOS-камерой, кратность увеличения от 64 до 100.

Анализ методом ПЭМ осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения “JEM-2010” (Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Электронно-микроскопические изображения образцов получали с использовани-

ем сканирующего электронного микроскопа (JSM6460LV, “Jeol”).

Рентгеноструктурный анализ образцов

XRD-исследование проводили на рентгеновском дифрактометре “D8 Bruker”. Для измерения использовали источник монокроматического излучения CuK_α и графитовый монохроматор. Дифракционные образцы регистрировали с шагом сканирования 0.05° в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ и периодом накопления 30 с в каждой точке.

Фазовый состав определяли путем сравнения положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными баз данных ICDD (Inorganic Crystal Structure Database) и ICSD (International Centre for Diffraction Data).

Полимеризация этилена

Суспензионную полимеризацию этилена проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 0.7 л, при постоянной температуре (40–80°C), давлении этилена 4 бар, гептан 250 мл. В некоторых экспериментах в реактор вводили водород в качестве агента переноса цепи. Сокатализатор AlEt_3 , мольное соотношение $[\text{Al}] : [\text{Ti}] = 300$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики нафена

На рис. 1а приведены СЭМ-фотографии исследованного нами образца наноматериала Al_2O_3 нафена. Образец состоит из микроволокон диаметром 20–40 нм и длиной более 1 мкм. Согласно данным ПЭМ, эти микроволокна образуются из более тонких нановолокон диаметром 2–4 нм и длиной 50–100 нм (рис. 1б).

XRD-спектр нафена представлен на рис. 2. В спектре образца наблюдаются рефлексы 2θ при 19.5°, 32.8°, 37.9°, 42.8°, 46.2°, 61.6° и 67.5°. Известно, что XRD-спектры низкотемпературных модификаций оксида алюминия слабо различаются между собой. В рентгенограммах эти фазы имеют близкие рефлексы 2θ . Согласно работе [18], рефлексы $2\theta \approx 20^\circ, 33^\circ, 38^\circ, 40^\circ, 46^\circ, 62^\circ, 67^\circ$ характеризуют (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440) грани низкотемпературных фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В рентгенограмме фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержится дополнительный рефлекс $2\theta \approx 42.8^\circ$. На основании этих данных можно предполагать, что исследуемый нами нафен является смесью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ИК-спектр диффузного отражения дегидроксилированного при 700°C нафена в области валентных колебаний групп ОН приведен на рис. 3. В спектре образца наблюдаются полосы поглощения 3515, 3690, 3730–3745 и 3784–3790 см⁻¹.

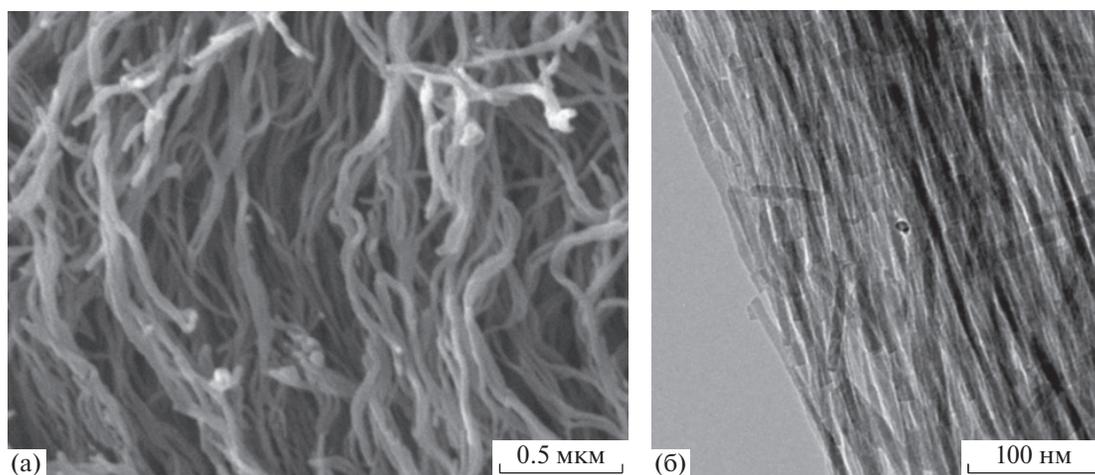


Рис. 1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) фотографии нафена.

Стоит отметить, что положение этих полос близко к положению полос для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они соответствуют водородно-связанным группам ОН (3515 см^{-1}), мостиковым μ_2 - и μ_3 -ОН-группам различного типа ($3690\text{--}3745\text{ см}^{-1}$) и терминальным μ_1 -ОН-группам ($3784\text{--}3790\text{ см}^{-1}$) [19–22].

Таким образом, исследуемый нами образец содержит поверхностные гидроксильные группы, аналогичные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование процесса формирования и состава каталитической системы нафен–титан–магний катализатор

Каталитическая система на поверхности носителя была приготовлена путем последовательной обработки дегидроксилированного при 550 или 700°C нафена, магнийорганическим соединени-

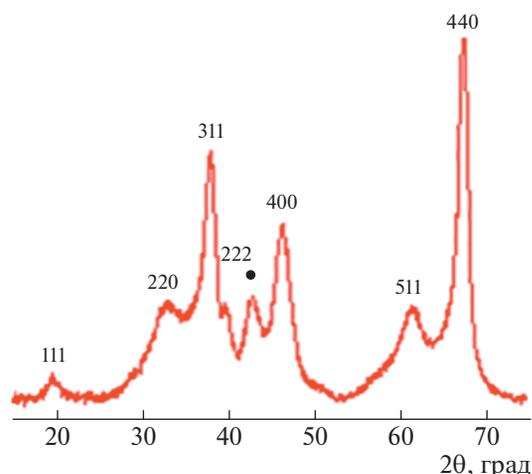
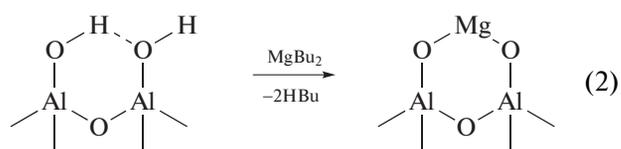


Рис. 2. Рентгенограмма образца нафена.

ем MgBu_2 , а затем TiCl_4 . Наиболее вероятной реакцией, приводящей к закреплению магнийорганического соединения на поверхности нафена, является взаимодействие MgBu_2 с группами ОН подложки. Действительно, данные ИК-спектры диффузного отражения, представленные на рис. 3, показывают, что после обработки нафена раствором MgBu_2 исчезает полоса 3790 см^{-1} и уменьшается интенсивность полос 3745 и 3690 см^{-1} . Это указывает на преимущественное взаимодействие MgBu_2 с терминальными μ_1 -ОН-группами (3790 см^{-1}) по реакции (1) с образованием $=\text{Al-O-Mg-Bu}$



Также MgBu_2 может взаимодействовать с водородно-связанными группами ОН по реакции (2) с образованием $\text{Mg-(O-Al}\equiv)_2$ -групп:



Образующиеся по реакции (1) поверхностные соединения магния содержат бутильную группу, которой соответствует появление полос поглощения в области $2750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характеризующих валентные колебания С–Н групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$.

Содержание магния в таком образце составляет 1460 мкмоль Mg/г (табл. 1, опыт 1). Обработка системы нафен– MgBu_2 четыреххлористым титаном приводит к закреплению титана ($1100\text{ мкмоль-Ti/гНФ}$). В полученном на поверхности нафена катализаторе молярное отношение $\text{Ti} : \text{Mg}$ составляет 0.8 (табл. 1, опыт 2).

Снижение температуры дегидроксилирования нафена приводит к уменьшению концентрации магния и титана в катализаторе (табл. 1, опыт 3).

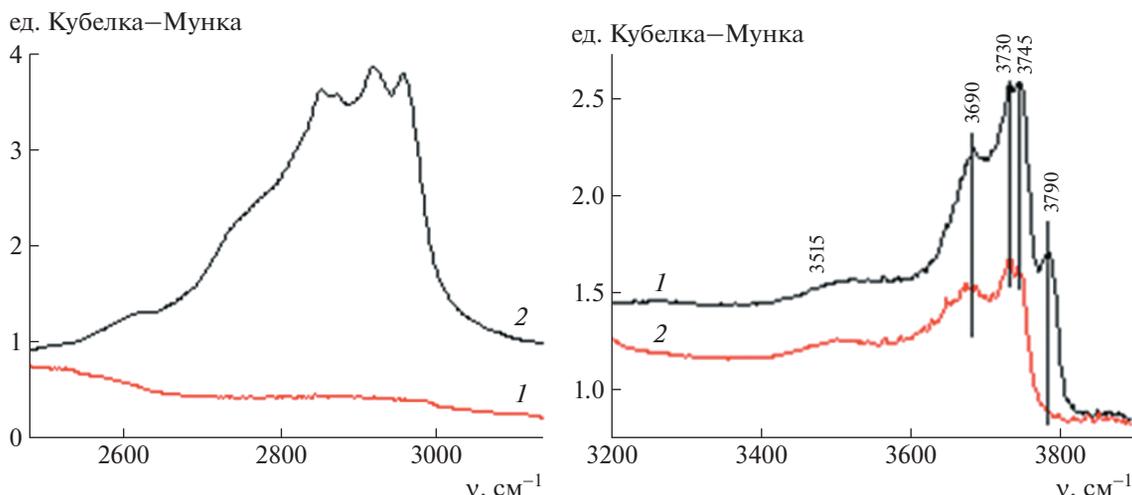
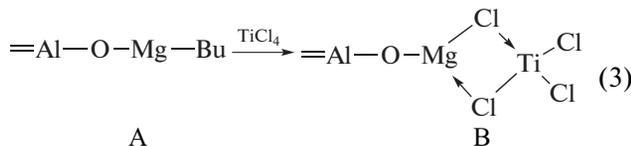


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения нафена, дегидроксилированного при 700°C (1) и образца 1 после нанесения MgBu₂ (2).

Мольное отношение Ti : Mg в таком катализаторе также снижается до 0.63.

Известно [20, 21], что повышение температуры дегидроксилирования носителя приводит к снижению количества μ₂- и μ₃-(ОН)-групп и водородно-связанных групп ОН. Это означает, что в образце нафен (700)/MgBu₂ образуется меньше групп Mg–(O–Al≡)₂, чем в образце нафен (550)/MgBu₂. Эти Mg–(O–Al≡)₂ группы не реагируют с TiCl₄, что является, по-видимому, одной из причин снижения мольного отношения Ti : Mg в образце нафен (550)/титан-магниевый катализатор.

Полученные данные позволяют предполагать, что поверхностное магнийорганическое соединение А, образующееся по реакции (1), взаимодействует с TiCl₄. При этом происходит восстановление TiCl₄ и формируется катализатор, включающий оксихлорид магния и трихлорид титана, закрепленного на поверхности нафена:



В условиях полимеризации при взаимодействии соединения В с сокатализатором AlEt₃ образуются активные центры, содержащие алкилированные соединения Ti³⁺, с участием которых происходит полимеризация этилена, приводящая к образованию ПЭ на поверхности нафена.

В целом формирование каталитической системы на поверхности нафена в результате его обработки MgBu₂ и TiCl₄ можно рассматривать как образование титан-магниевого активного компо-

нента, близкого по составу известным титан-магниевым катализаторам, содержащим в своем составе TiCl₃ и MgCl₂.

Исследование процесса формирования и состава каталитической системы нафен/LFeCl₂

На рис. 4 приведены ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного при комнатной температуре на исходный нафен и катализатор нафен/LFeCl₂, полученный нанесением комплекса LFeCl₂ на нафен, дегидроксилированный при 700°C. В спектре исходного нафена содержится широкая полоса в области 2150–2250 см⁻¹, характеризующая льюисовские кислотные центры. Разложением этой полосы на индивидуальные компоненты были выделены три полосы 2220, 2198 и 2190 см⁻¹, по положению близкие к γ-Al₂O₃ (рис. 4, спектр 1) [20–22].

В оксидах алюминия, прокаленных при температурах выше 500°C, обычно выделяют четыре типа льюисовских кислотных центров [19–21]. Они характеризуются в ИК-спектрах адсорбированного СО полосами в областях 2178–2182 (L-1),

Таблица 1. Данные о процентном содержании Ti и Mg (мкмоль/г нафена) в системах, полученных нанесением MgBu₂ и TiCl₄ на нафен

| Опыт, № | Температура дегидроксилирования T _д , °C | Mg, % | Ti, % | Мольное отношение Ti : Mg |
|---------|---|-------|-------|---------------------------|
| 1 | 700 | 3.50 | 0 | — |
| 2 | 700 | 3.21 | 5.26 | 0.82 |
| 3 | 550 | 2.86 | 3.68 | 0.63 |

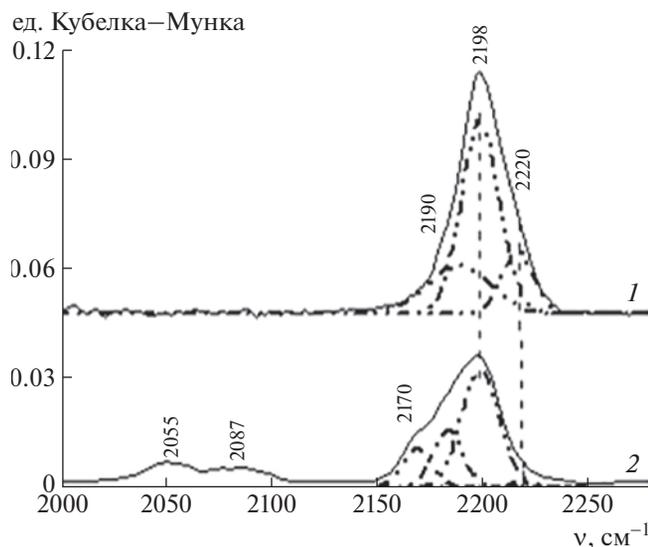


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на нафен, дегидроксилированный при 700°C (1) и LFeCl₂/нафен (2). CO адсорбирован при 20°C. ИК-спектр диффузного отражения газовой фазы CO был вычтен из ИК-спектра диффузного отражения спектра образцов нафена и LFeCl₂/нафен.

2185–2195 (L-2), 2203–2210 (L-3) и 2225–2240 см⁻¹ (L-4). Первые три центра (L-1, L-2, L-3), наиболее вероятно, относятся к координационно-ненасыщенным атомам алюминия в октаэдрическом окружении (Al₆O), а L-4 – к координационно-ненасыщенным атомам алюминия в тетраэдриче-

ском или пентаэдрическом окружении (Al₅ или Al_{пент}).

После нанесения комплекса LFeCl₂ на нафен в спектре полоса 2220 см⁻¹ исчезает, интенсивность полос 2198 и 2190 см⁻¹ снижается (рис. 4, спектр 2). Эти изменения указывают на взаимодействие комплекса с льюисовским кислотным центром носителя. Кроме того в спектре появляется новые полосы поглощения 2055, 2087, 2170 см⁻¹. Согласно работе [14], полоса 2070 см⁻¹ может характеризовать монокарбонильные комплексы CO, а полоса 2055 и 2087 см⁻¹ – дикарбонильные комплексы с LFeCl₂, закрепленные на поверхности нафена.

Полученные данные показывают, что закрепление комплекса LFeCl₂ на поверхности нафена (нанооксида алюминия с волокнистой структурой) происходит в результате взаимодействия комплекса с сильными льюисовскими кислотными центрами нафена. Такой механизм закрепления комплекса LFeCl₂ был установлен нами ранее в работе [16] при исследовании процесса закрепления комплекса LFeCl₂ на поверхности оксида алюминия и силикагеля, модифицированного введением алюминия в оксидной форме.

Полимеризация этилена на катализаторах нафен/титан-магниевый катализатор и нафен/LFeCl₂

Данные о полимеризации этилена на системе нафен/титан-магниевый катализатор при варьировании ряда условий полимеризации представлены в табл. 2. Видно, что каталитическая

Таблица 2. Некоторые характеристики системы титан-магниевый катализатор/нафен

| Опыт, № | T _д , °C | P(H ₂), атм | Выход ПЭ, гПЭ/г нафена | Активность, кгПЭ/(ммольTi·ч) | M _w , кг/моль | M _w /M _n | M _n , кг/моль |
|---------|---------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1 | 550 | — | 1140 | 1.5 | — | — | 900 |
| 2 | 700 | — | 1190 | 1.1 | — | — | 1500 |
| 3 | 550 | 2.0 | 130 | 0.4 | 130 | 5.9 | — |
| 4* | 700 | 2.0 | 410 | 0.1 | 125 | 6.0 | — |

*Температура полимеризации 40°C. Условия полимеризации: титан-магниевый катализатор/нафен, загрузка 0.03 г, давление этилена 4 атм, 80°C, гептан 250 мл, триэтилалюминий – 4 ммоль/л, опыты 1, 2 – 30 мин, опыты 3, 4 – 1 ч.

Таблица 3. Данные о полимеризации этилена системы LFeCl₂/нафен (содержание Fe 0.2 мас. %, 36 ммоль/г нафена)

| Опыт, № | P(H ₂), атм | Выход ПЭ, гПЭ/г нафена | Активность, гПЭ/(ммольFe ч) | M _n , кг/моль | M _w , кг/моль |
|---------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | — | 30 | 1.7 | 400 | — |
| 2 | 0.5 | 25 | 1.4 | — | 99 |

Примечание. Условия полимеризации: давление этилена 5 атм, 80°C, гептан 200 мл, триизобутилалюминий – 0.125 ммоль/л, опыт 1 – 2 ч, опыт 2 – 1 ч.

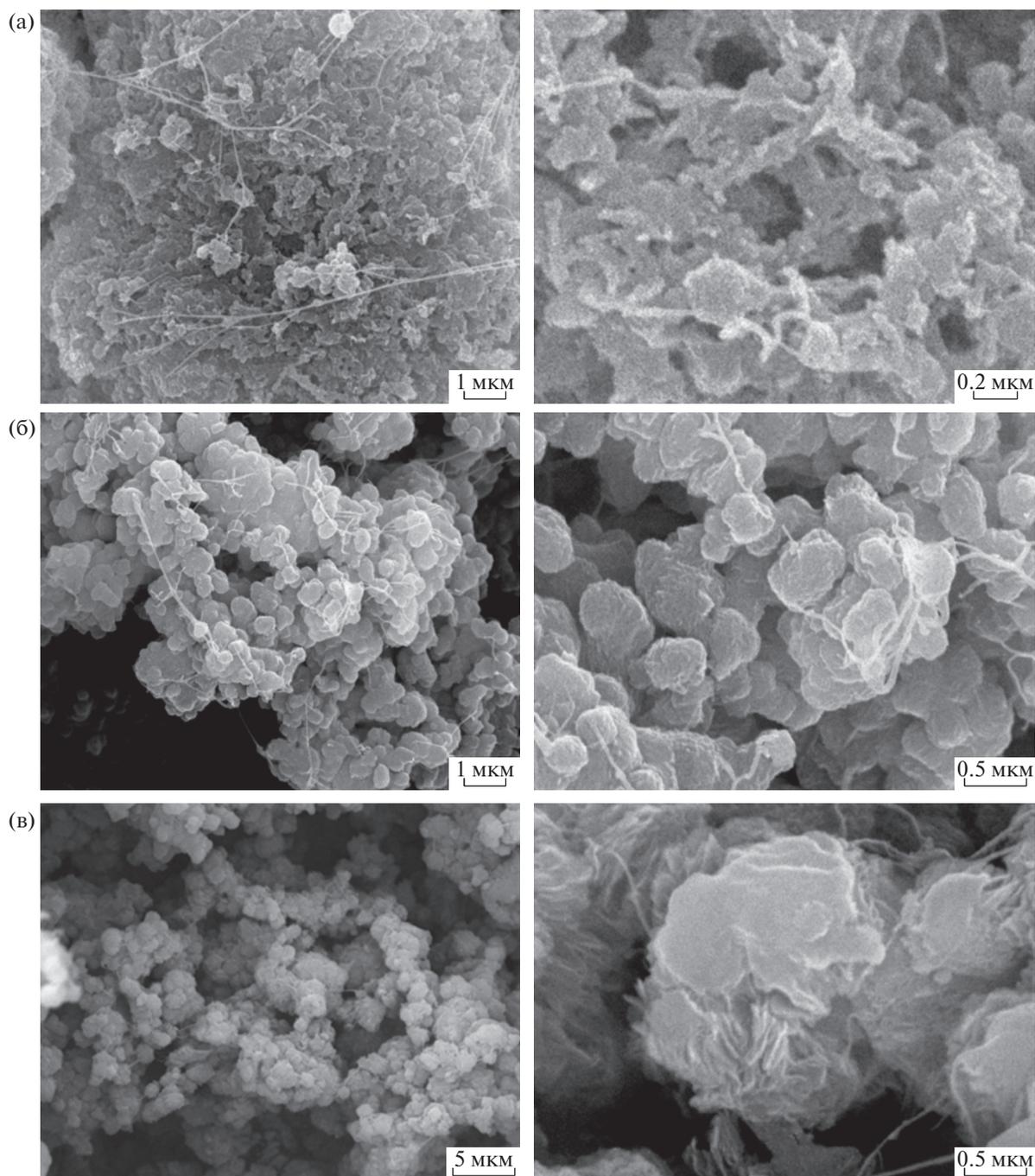


Рис. 5. СЭМ-фотографии ПЭ, полученных на системе титан-магниевого катализатора/нафтен. Условия полимеризации: давление этилена 4 атм, 80°C, гептан 250 мл, AlEt_3 4 ммоль/л. Образец – табл. 2, опыт 4. Пояснения в тексте.

система, образующаяся на поверхности носителя, обладает высокой активностью (0.1–1.5 кгПЭ/ммольTi·ч), которая зависит от условий полимеризации. При этом в случае полимеризации при 80°C в отсутствие водорода образуется полимер с высокой ММ ($M_n = (9–15) \times 10^2$) (табл. 2, опыты 1, 2). При снижении температуры полимеризации до 40°C образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ ($M_n = 6.2 \times 10^3$) (табл. 2, опыт 5).

Введение водорода в процесс синтеза позволяет получить полимер с пониженной ММ (125–130) (табл. 2, опыты 3, 4). Можно отметить, что полидисперсность ПЭ, получаемого на системах нафен/титан-магниевого катализатора, соответствует величинам M_w/M_n , характерным для традиционных титан-магневых катализаторов [23].

Таким образом, полученные нами данные показывают, что можно получать композиты

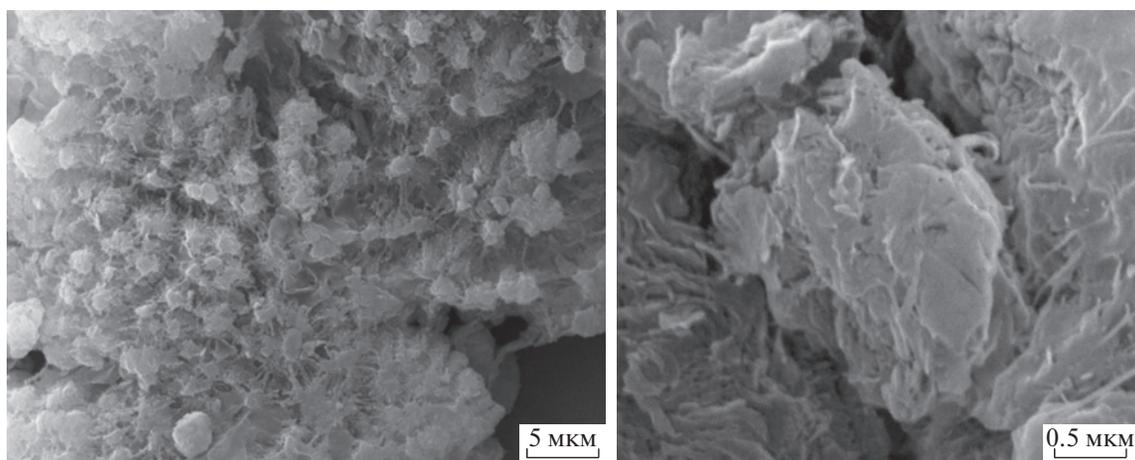


Рис. 6. СЭМ-фотографии ПЭ, полученного на катализаторе LFeCl_2 /нафен. Образец – табл. 3, опыт.

ПЭ/нафен с высоким выходом при использовании титан-магниевого катализатора, закрепленного на поверхности нафена. Варьируя условия полимеризации (введение водорода, температура реакции), можно регулировать молекулярную массу полимерной части композита.

Данные о полимеризации этилена на катализаторе LFeCl_2 /нафен представлены в табл. 3. Эта каталитическая система имеет существенно более низкий выход ПЭ на грамм нафена по сравнению с системой титан-магний катализатор/нафен. Основной причиной этого является низкое содержание комплекса LFeCl_2 на поверхности носителя (36 мкмоль Fe /нафен LFeCl_2 /г нафена, табл. 3) по сравнению с системой титан-магний катализатор/нафен (770–1100 мкмоль/г нафена, табл. 1). Активность комплекса LFeCl_2 , закрепленного на поверхности нафена, составляет 1.4–1.7 кг ПЭ/(ммоль $\text{Fe} \cdot \text{ч}$), что близко к активности титан-магниевого катализатора, закрепленного на нафене.

Исследование процесса формирования и морфологии полиэтилена, образующегося на поверхности нафена

Для исследования процесса формирования и морфологии ПЭ, образующегося при полимеризации на поверхности нафена были получены образцы с разным выходом полимера (от 5.6 до 410 г ПЭ/г нафена). Полимеризацию проводили без водорода, выход полимера регулировали, варьируя продолжительность полимеризации. На рис. 5 представлены СЭМ-фотографии полученных композитов с различным выходом ПЭ. Видно, что при низком выходе ПЭ (5.6 г ПЭ/г нафена, рис. 5а) образуются частицы, морфология которых резко отличается от морфологии исходного нафена. Помимо волокон наблюдается образование округлых частиц диаметром 200–300 нм. При

увеличении выхода полимера до 18 г ПЭ/г нафена (рис. 5б) размер округлых частиц увеличивается до 300–500 нм. Практически весь полимер состоит из таких частиц при очень небольшом содержании волокон диаметром менее 100 нм. При дальнейшем увеличении выхода полимера до 410 г ПЭ/г нафена (рис. 5в) происходит укрупнение частиц до 1000–2000 нм. Видно, что они имеют рыхлую структуру и состоят из перепутанных волокон диаметром 30–50 нм. Вероятно, эти волокна образуются в результате формирования полимера на поверхности волокон нафена, имеющих диаметр менее 5 нм (рис. 1б).

СЭМ-фотографии ПЭ, полученного на системе LFeCl_2 /нафен с выходом 30 г ПЭ/г нафена (табл. 3, опыт 1) представлены на рис. 6. Видно, что как и в случае ПЭ, полученного на системе титан-магний катализатор/нафен полимер состоит из округлых частиц диаметром около 1000 нм. Эти частицы выглядят рыхлыми, будучи сформированными из волокон диаметром менее 40 нм.

Таким образом, данные СЭМ показывают, что для обеих каталитических систем полимеризация протекает на поверхности нафена с образованием композитов в виде волокон. При этом волокна композитов ПЭ/нафен при выходе более 20 г ПЭ/г нафена образуют рыхлые частицы, диаметр которых растет с увеличением выхода полимера.

Распределение наночастиц нафена в ПЭ было исследовано методом ПЭМ (рис. 7). Видно, что волокна нафена распределены в ПЭ в виде отдельных частиц диаметром 10 нм и длиной 50–200 нм или в виде небольших ассоциатов. Аналогичный результат был получен в работе [5]. Авторы наблюдали неоднородное распределение частиц нафена в этилен-пропиленовом сополимере, полученном на гомогенном катализаторе $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ /изобутилалюмоксан в присутствии нафена.

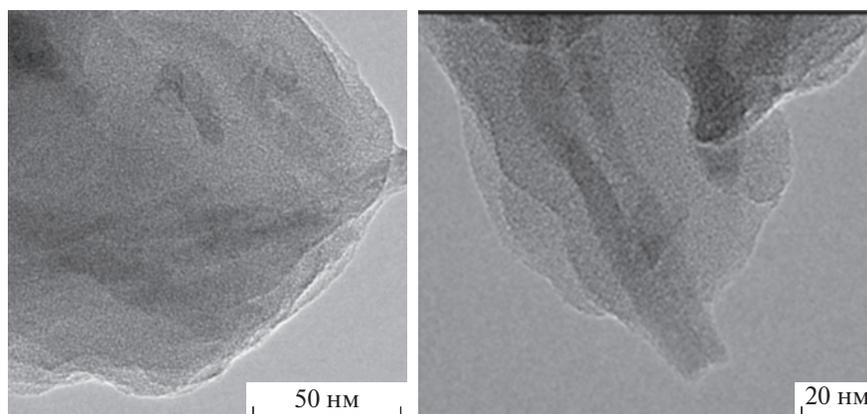


Рис. 7. ПЭМ снимок ПЭ, полученного на системе титан-магниевый катализатор /нафен (18 гПЭ/г нафена).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы путем полимеризации этилена *in situ* на катализаторах двух типов, закрепленных на поверхности нафена. Первый катализатор (титан-магниевый катализатор) был получен путем последовательного закрепления магнийорганического соединения $MgBu_2$ и $TiCl_4$ на нафене. Второй — закреплением 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида Fe(II) на поверхности нафена.

Оба катализатора имеют высокую активность в полимеризации этилена и позволяют получать композиционные материалы с различным содержанием нафена.

В случае обоих катализаторов ПЭ образуется на поверхности нановолокон нафена диаметром менее 5 нм с формированием волокон композита ПЭ/нафен диаметром 30–50 нм. Эти волокна образуют макрочастицы округлой формы, размер которых растет с увеличением выхода ПЭ и достигает диаметра 1–2 мкм при выходе полимера 410 г ПЭ/г нафена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук (проект АААА-А21-121011490008-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abedi S., Abdouss M.* // Appl. Catalysis A. 2014. V. 475. P. 386.
2. *Móczó J., Pukánszky B.* // J. Industr. Eng. Chem. 2008. V. 14. P. 535.
3. *Kovaleva N.Yu., Brevnov P.N., Grinev V.G., Kuznetsov S.P., Posdnyakova I.V., Chvalun S.N., Sinevich E.A., Novokshonova L.A.* // Polymer Science A 2004. V. 46. № 6. P. 651.
4. *Barranco-García R., Ferreira A.E., Rosário Ribeiro M., Lorenzo V., García-Peñase A., Gómez-Elvira J.M., Pérez E., Cerrada M.L.* // Polymer. 2018. V. 151. P. 218.
5. *Bravaya N.M., Galiullin A.N., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2017. № 44678.
6. *Barrera E.G., dos Santos J.H.Z.* // Molec. Catal. 2017. V. 434. P. 1.
7. *Zhong F., Schwabe J., Thomann R., Mülhaupt R.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. № 401900015.
8. *Zdanovich A.A., Semikolenova N.V., Kuznetsov V.L., Matsko M.A., Moseenkov S.I., Zakharov V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. № 48212.
9. *Kutuzov M.* Pat. 2013/0192517 A1. USA. 2013.
10. *Aghayan M., Hussainova I., Gasik M., Kutuzov M., Friedman M.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 574. P. 140.
11. *Saunders Z., Noack C.W., Dzombak D.A., Lowry G.V.* // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. P. 140.
12. *Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Babkina O.N., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I., Lobanov M.V.* // Polymer. 2019. V. 174. P. 114.
13. *Semikolenova N.V., Panchenko V.N., Paukshtis E.A., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // Molec. Catal. 2020. V. 486. № 110878.
14. *Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Paukshtis E.A., Danilova I.G.* // Top. Catal. 2005. V. 32. P. 77.
15. *Britovsek G.J., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., Mc Tavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J.P., Williams D.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8728.
16. *Semikolenova N.V., Panchenko V.N., Paukshtis E.A., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // Molec. Catal. 2020. V. 486. № 1. 10878.
17. *Kustov L.M.* // Top. Catal. 1997. V. 4. P. 131.
18. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N.* // Phys. Rev. B 2008. V. 77. № 024112.
19. *Tsyganenko A.A., Filimonov V.N.* // Spectrosc. Lett. 1972. V. 5. № 12. P. 477.
20. *Hadjiivanov K.* // Adv. Catal. 2014. V. 57. P. 99.
21. *Busca G.* // Catal. Today. 2014. V. 226. P. 2.
22. *Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H.* // J. Catal. 2004. V. 226. P. 54.
23. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 16. P. 2545.

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБАМИДОВ

© 2022 г. Н. В. Бузин^{а,*}, Г. М. Мухаметова^а, А. Г. Киселев^а,
А. А. Гриднев^а, В. Г. Крашенинников^а^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119334 Москва, Ленинский пр., 38, Россия

*e-mail: buzin1996_96@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 23.09.2022 г.

Исследованы термические свойства более 20 различных поликарбамидов, предназначенных для использования в качестве защитного лака для печатных плат. Проанализированы скорость и полнота разложения поликарбамидов, а также их растворимость в основных растворителях. Показано, что поликарбамиды, синтезированные из разветвленных диизоцианатов, например изофорондиизоцианата или 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана и диаминов (N,N'-диалкилэтилен и пропилендиамины), способны к быстрому и полному разложению при относительно низких температурах. Так, полимер, образованный из продуктов реакции пиперазина и изофорондиизоцианата, разлагается без остатка при 400°C за 1 мин, в то время как полимер, полученный реакцией пиперазина с гексаметилендиизоцианатом, в таких же условиях разлагается только на 31%. Установлена взаимосвязь полноты разложения поликарбамидов и формы их кривой термогравиметрического анализа.

DOI: 10.31857/S2308113922700188

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатывается новый подход к производству печатных плат – структурирование поверхности с помощью луча лазера, при котором лазером удаляются некоторые элементы поверхности и наносятся токопроводящие электрические элементы печатной платы (рис. 1). Метод прямого лазерного структурирования, представленный немецкой компанией LPKF [1], нашел широкое применение в электронике для создания антенн в мобильных устройствах и трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях.

Под методом прямого лазерного структурирования понимается нанесение токопроводящих дорожек на диэлектрики при помощи лазера. Поверхность подложки покрывается композитным лаком и затем на нее наносится требуемый рису-

нок (структура) с помощью лазерного луча. Под действием лазера происходит термическое разложение полимерной основы защитного лака и активация неорганической части композита. Последняя затем подлещит меднению, при котором медь оседает только в местах обработки лазером [2].

Данный метод обладает значительным ноу-хау. Так, в патентную заявку вошли лишь общие декларации, а какие-либо конкретные примеры в ней отсутствуют. Другие публикации компании LPKF на рассматриваемую тему [3] не содержат практических деталей, связанных с составом композиции, проведением лазерной абляции и меднением. Подборка публикаций представлена на сайте компании LPKF [4].

Существует два подхода к реализации прямого лазерного структурирования поверхности. Во-первых, это наполнение минеральной компонен-



Рис. 1. Схема структурирования поверхности с помощью луча лазера для нанесения токопроводящих электрических элементов печатных плат.

той собственно подложки, которая подвергается лазерной абляции. Такой подход требует экструзионного изготовления подложки, что ограничивает его применение. В качестве подложки используют различные композиционные материалы, такие как полиамиды, поликарбонаты, полистирол-малеиновый ангидрид, полифениленсульфид и полипропилен, а также неорганические наполнители (титан, алюминий, медный порошок, стеклянные волокна, соли меди), которые способствуют удалению органической части из композитного материала и обеспечивают спекание неорганической части [5–10].

Более перспективным, по-видимому, является применение защитного лака, содержащего минеральный наполнитель. Лак можно наносить напылением на любую поверхность, что определенно упрощает производство по сравнению с экструзионным наполнением. Процесс меднения или металлизации обработанной лазером поверхности в литературе наиболее подробно описан в работах [11, 12].

Потенциально метод лазерной абляции может приводить к формированию диодов, если химическое меднение заменить химическим осаждением других металлов и соединений, обладающих специальными электрическими свойствами.

Таким образом, ключевой стадией процесса лазерного структурирования поверхности является термическая деструкция органического связующего лака или подложки. Представляет интерес исследовать поликарбамиды в качестве связующего лака.

Несмотря на то, что термические свойства поликарбамидов достаточно хорошо изучены, упор до сих пор был сделан на увеличение их термической стабильности [13–16]. В некоторых случаях были достигнуты высокие показатели полноты разложения поликарбамидов [15, 17]. Так, в работе [15] потеря массы для поликарбамидов состава 4,4'-дифенилметандиизоцианат + 4,4'-диаминодифенилметан и 4,4'-дифенилметандиизоцианат + N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан составляла примерно 84 и 95% соответственно при температуре 260°C и времени нагревания 160 мин. Однако при таких условиях (температура и время) играет большую роль окислительная деструкция. В интересующих нас условиях лазерной абляции окислительной деструкцией поликарбамидов, по-видимому, можно пренебречь, поскольку время лазерной обработки крайне мало.

Для целей структурирования поверхности полимер должен быть структурно прочным при комнатной температуре и легко и полностью термически удаляться под действием лазерного луча. Цель настоящей работы – исследование термических свойств поликарбамидов, имеющих отношение к структурированию поверхности при помощи лазера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторах TG 209 F1 Iris фирмы “Netzsch” (Германия) в динамических условиях нагревания в токе воздуха. Масса образца 5–8 мг, скорость расхода газа 50 мл/мин. Анализ выполняли при скорости нагревания 20 град/мин до температуры 900°C. Температуру калибровали по тепловым эффектам стандартных соединений In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag.

Быстрое термическое разложение производили на алюминиевом блоке на программируемой магнитной мешалке с подогревом PL-R-steps-H фирмы “Primelab” с внешним температурным датчиком PT1000. Точность поддержания температуры 1%. Дискретность отображаемой температуры 0.1°C.

Для исследования термических свойств было синтезировано более 20 различных поликарбамидов по следующей методике. Амин растворяли в ацетоне и по каплям добавляли к раствору с изоцианатом при постоянном перемешивании в течение 20–30 мин. Соотношение амин : изоцианат при этом составило 1 : 1. Полимер выделяли или после его выпадения в осадок, или упариванием. Полученный поликарбамид высушивали на воздухе до постоянной массы в течение 1 суток. Он представлял собой, как правило, порошок белого или желтоватого цвета. Перечень аминов и изоцианатов, используемых для синтеза, представлен ниже (все реактивы квалификации ч.д.а., “Sigma-Aldrich”). Амины: N,N'-диметилендиамин, N,N'-диизопропилэтилендиамин, N,N'-ди-*терт*-бутилэтилендиамин, N,N'-*бис*-(3-аминопропил)метиламин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин, этилендиамин, пропилендиамин; изоцианаты: гексаметилен диизоцианат, изофорон диизоцианат, 1,3-*бис*-(изоцианатометил)циклогексан, толуилен-2,4-диизоцианат. Растворителями служили ацетонитрил, ДМФА, ТГФ, хлороформ, 1,2-диоксан (все растворители квалификации ч.д.а., “Реахим”).

Термические свойства полимеров исследовали методом термогравиметрического анализа, а также с помощью модельной реакции быстрого термолитиза.

Эксперименты по быстрому термическому разложению проводили по следующей методике. Полимер в количестве 0.250–0.300 г смешивали с необходимым для растворения количеством ДМФА, затем полученный лак наносили методом полива на алюминиевую пластину размером 4 × 4 см и толщиной 2 мм. Пластины оставляли сушиться на несколько суток. Далее полученный образец подвергали быстрому нагреванию в течение 1 мин при температуре 400°C. Для определения потери массы лака пластину взвешивали до нанесения лака, после нанесения лака и его полного высушивания, а также после термического воздействия.

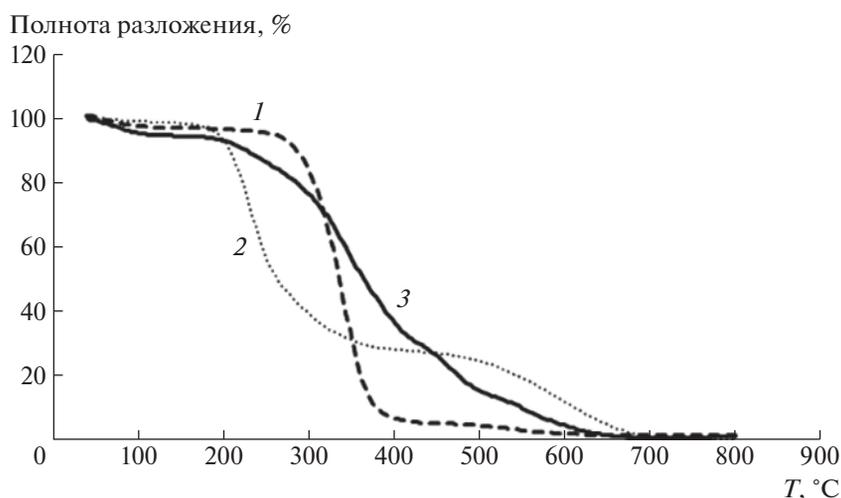


Рис. 2. Кривые термического разложения поликарбамидов [15]. Пояснения в тексте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [15] показано, что основной реакцией термического разложения поликарбамидов является деполимеризация, на которую накладываются побочные вторичные реакции. Полученные методом ТГА кривые термического разложения разделены по своему характеру на три основные группы, представленные на рис. 2. Тип 1 — почти классическая S-образная кривая с относительно быстрым разложением (рис. 2, кривая 1), тип 2 —

быстрое первичное разложение с последующим медленным разложением с явно выраженной точкой перегиба (рис. 2, кривая 2), тип 3 — относительно монотонное медленное разложение (рис. 2, кривая 3).

Для проведения дальнейших экспериментов необходимо выяснить способность синтезированных поликарбамидов к растворению. В табл. 1 представлены данные по растворимости, исходя из которых можно сделать вывод, что наиболее

Таблица 1. Растворимость поликарбамидов

| Состав полимера | Растворимость | | | | |
|-----------------|---------------|-----|------|-------------------|-------------|
| | Ацетонитрил | ТГФ | ДМФА | CHCl ₃ | 1,2-диоксан |
| 2 + 1* | — | — | + | + | — |
| 1 + 1* | — | — | — | — | — |
| 1 + 2* | — | — | + | + | — |
| 2 + 2* | — | + | + | + | + |
| 3 + 2* | — | + | + | + | + |
| 1 + 4* | — | — | + | — | — |
| 2 + 4* | — | — | + | + | — |
| 3 + 4* | — | — | + | + | — |
| 4 + 4* | — | — | + | — | — |
| 6 + 4* | — | — | + | — | — |
| 6 + 2* | — | — | + | — | — |
| 6 + 3* | — | — | — | — | — |
| 5 + 1* | — | — | — | — | — |
| 5 + 4* | — | — | — | — | — |
| 3 + 1* | — | — | — | — | — |
| 7 + 2* | — | — | + | — | — |
| 8 + 2* | — | — | + | — | — |
| 5 + 2* | — | — | + | — | — |

Таблица 2. Способность поликарбамидов к быстрому разложению при 400°C

| Образец, № | Состав полимера | Тип кривой ТГА | Температура потери 50% массы полимера, °С | Степень разложения (400°C, 1 мин), % |
|------------|-----------------|----------------|---|--------------------------------------|
| 1 | 2 + 1* | 3 | 300 | 96.00 |
| 2 | 1 + 1* | 3 | 360 | 37.44 |
| 3 | 1 + 2* | 1 | 340 | 100.00 |
| 4 | 2 + 2* | 1 | 320 | 100.00 |
| 5 | 3 + 2* | 1 | 240 | 99.12 |
| 6 | 1 + 4* | 3 | 320 | 88.64 |
| 7 | 2 + 4* | 3 | 300 | 92.46 |
| 8 | 3 + 4* | 3 | 260 | 88.89 |
| 9 | 4 + 4* | 1 | 360 | 90.48 |
| 10 | 6 + 2* | 1 | 340 | 97.30 |
| 11 | 6 + 3* | 3 | 340 | 100.00 |
| 12 | 5 + 1* | 2 | 380 | 31.48 |
| 13 | 5 + 4* | 2 | 380 | 96.42 |
| 14 | 3 + 1* | 1 | 240 | 99.15 |
| 15 | 1 + 3* | 1 | 340 | 100.00 |
| 16 | 3 + 3* | 2 | 340 | 100.00 |
| 17 | 4 + 2* | 1 | 350 | 100.00 |
| 18 | 5 + 2* | 1 | 340 | 100.00 |
| 19 | 5 + 3* | 1 | 350 | 100.00 |
| 20 | 7 + 2* | 1 | 360 | 94.76 |
| 21 | 8 + 2* | 1 | 360 | 95.14 |

подходящим органическим растворителем является ДМФА.

Результаты термогравиметрического анализа поликарбамидов, а также степень их разложения, выявленная с помощью быстрого термолиза приведены в табл. 2. Некоторые образцы теряют половину своей массы при относительно невысокой температуре 240–300°C. Необходимо отметить, что полученные результаты свидетельствуют о зависимости скорости и полноты разложения поликарбамидов от строения изоцианатов. Все полимеры на основе изофорон диизоцианата и 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана характеризуются кривой ТГА первого типа (рис. 2) и соответственно обладают оптимальной скоростью разложения с точки зрения использования данных полимеров в изготовлении защитного лака. Можно предположить, что это связано с довольно низкой температурой кипения изофорон диизоцианата – 156°C; для сравнения, например, гексаметилен диизоцианат кипит при 255°C, а толуилен-2,4-диизоцианат – при 251°C. Однако этому противоречит тот факт, что поликарбамиды на основе 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана, кипящего при 290°C [18], способны к полному и быстрому термическому разложению

при 400°C. Следовательно, быстрое и полное разложение поликарбамидов связано с малой скоростью побочных реакций.

В ходе испытаний поликарбамидов на быстрое разложение почти все образцы, за некоторым исключением, имели высокий процент разложения (выше 85%) в условиях, имитирующих условия, существующие при воздействии лазерного луча. Однако можно предположить, что наиболее эффективными в использовании будут полимеры, которые достигли потери массы 100% в ходе быстрой термической обработки, а именно соединения 3, 4, 14–19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Худшие результаты с точки зрения полноты термического разложения показали поликарбамиды на основе линейных диаминов и диизоцианатов (гексаметилен диизоцианат) и ароматических диизоцианатов (толуилен диизоцианат). По-видимому, последний наиболее легко вступает во вторичные реакции. На это указывают кривые ТГА, относящиеся к кривым третьего типа. Не исключено, что данное обстоятельство связано с высокой реакционной способностью изоци-

анатных групп в соединении, поскольку изоцианаты на ароматических аминах наиболее быстро вступают в реакцию с диаминами.

Поликарбамиды на основе изофорон диизоцианата и 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана лучше всего подходят для изготовления защитного лака. Результаты исследования показали, что данная группа полимеров способна к быстро-му и полному разложению при относительно невысоких температурах. Полнота быстрого термического разложения таких поликарбамидов мало зависит от природы и строения диамина, за исключением диаминов линейного строения.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500069-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Legtenberg R., Adelaar H.* Pat. 2267184 EP. 2010.
2. *Heininger N.* // *Microwave J.* 2012. № 1. P. 46.
3. *Huske M., Kickeilhain J., Muller J., Eber G.* // *Mater. Sci.* 2002. V. 38. № 8. P. 51.
4. URL: https://www.lpkfusa.com/products/mid/articles_and_technical_papers/ сайт фирмы "LKPF", 2022 (дата обращения 16.06.2022).
5. *Balzereit S., Proes F., Altstadt V., Emmelmann C.* // *Mater. Sci.* 2018. V. 23. P. 347.
6. *Schrauwen B.A.G.* Pat. 80321 NL. 2020.
7. *Yu Z., Wang J. H., Li Y., Li Y.* // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. № 4. P. 860.
8. *Kim K., Lee J., Ryua S., Kim J.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 18. P. 9933.
9. *Jiratti T., Mavinkere R.S., Suchart S., Catalin I.P.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 6. P. 1408.
10. *Xu H., Zhang J., Feng J., Zhou T.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 24. P. 8821.
11. *Zhang J., Zhou T., Wen L., Zhang A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 49. P. 33999.
12. *Zhang J., Zhou T., Wen Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 10. P. 8996.
13. *Беляков В.К., Букин И.И., Тараканов О.Г., Берлин А.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 7. С. 1585.
14. *Федотова О.Я., Горохов В.И., Каретников Г.С., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1973. Т. 15. № 9. С. 2036.
15. *Федотова О.Я., Горохов В.И., Колесников Г.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 9. С. 2144.
16. *Горохов В.И., Федотова О.Я., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 2. С. 359.
17. *Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D.* // *J. Polym. Sci.* 1983. № 11. P. 3321.
18. URL: https://www.chemsrc.com/en/cas/38661-72-2_195632.html (дата обращения 25.06.2022).

УДК 541(64+49):54.6.93

НОВЫЕ ПОЛИХИНОЛИНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2022 г. М. Я. Гойхман^{a,*}, И. В. Подешво^a, Н. Л. Лорецян^a, А. В. Пенькова^b, А. И. Кузьминова^b,
И. А. Валиева^a, И. В. Гофман^a, А. В. Якиманский^a^aИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия^bСанкт-Петербургский государственный университет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, Россия

*e-mail: goikhman@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 15.10.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Синтезированы новые полихинолины, содержащие в основной цепи фрагменты 6,6'-оксидихинолина и различающиеся природой боковых сложноэфирных групп. Полученные исходные соединения и полимеры исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ, синхронного термического (термогравиметрического и дифференциального термического) анализа, сканирующей электронной микроскопии, оценены их механические характеристики, степень набухания и углы смачивания. Из всех синтезированных полимеров сформированы диффузионные мембраны, которые были протестированы при первапорационном разделении смеси изопропиловый спирт–вода. Показано, что структура, физико-химические и транспортные свойства мембран на основе синтезированных полиамидов в значительной степени зависят от наличия в бихинолиновых фрагментах карбоксильных, а также сложноэфирных метокси- и этоксигрупп.

DOI: 10.31857/S230811392270022X

Известно, что наличие разветвленных структур в полимерных молекулах оказывает существенное влияние на реологические, механические и мембранные характеристики полимеров. В связи с этим среди материалов, используемых для различных приложений, все большее значение приобретают полимеры сложной архитектуры – привитые сополимеры [1], дендримеры [2], полимерные щетки [3], гребнеобразные полимеры [4].

Одним из наиболее широко используемых методов создания полимерных щеток или гребнеобразных полимеров является метод полимераналогичных превращений [5]. Однако этот метод имеет ряд серьезных недостатков. Основной из них – сложность регулирования протекания реакции химической модификации полимера, что неизбежно приводит к непостоянству содержания боковых групп. Этого недостатка можно избежать, если вместо модификации полимерной цепи проводить предварительную модификацию мономеров, из которых на следующем этапе можно формировать полимерную цепь, вводя указанные мономеры в строго заданном количестве.

Необходимо подчеркнуть, что многие отрасли современной химической промышленности требуют использования особо чистых индивидуаль-

ных соединений. В связи с этим в современной химической технологии важную роль играют процессы разделения смесей, для которых применяются традиционные неэкологичные и энергозатратные методы. Среди них следует выделить ректификацию, дистилляцию, экстракцию и адсорбцию [6–8]. В настоящее время мембранные технологии служат хорошей альтернативой данным процессам разделения в связи с их отличными эксплуатационными характеристиками: высокая эффективность разделения без добавления промежуточных токсичных реагентов, экологичность, низкая энергозатратность, простота в управлении и автоматизации процесса [9–12]. Одним из наиболее важных мембранных методов для разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ является первапорация [13, 14].

Мембраны на основе полимеров с бихинолиновыми звеньями в основной цепи активно исследуются в первапорационных процессах [15]. Это связано с тем, что хинолиновые звенья способны к образованию комплексов с переходными металлами, например Cu (I). Такое комплексобразование позволяет регулировать морфологию мембран и, как следствие, транспортные свойства. Кроме того, морфологию мембран на основе бихинолиновых полимеров можно регулировать

с помощью введения в бихинолиновые мономеры боковых групп разного строения. Это возможно, поскольку бихинолины, полученные по реакции Пфитцингера [16–18], всегда содержат карбоксильные группы, по которым можно осуществлять химическую модификацию. Нам представлялось интересным определить влияние морфологии бихинолиновых полимеров с боковыми карбоксильными и сложноэфирными группами на транспортные свойства сформированных на их основе мембран.

Цель настоящей работы – синтез новых полимеров, содержащих в основной цепи фрагменты 6,6'-оксидихинолина и различающихся длиной боковых сложноэфирных групп для исследования перспективности их применения в качестве мембранного перапорационного материала для дегидратации изопропилового спирта, а также изучение этих полимеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ, синхронного термического анализа (совместно проводимых ТГА и ДТА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), механических характеристик в режиме одноосного растяжения, измерение степени набухания иммерсионным методом и углов смачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных соединений и растворителей

Хлоральгидрат, гидроксилламин гидрохлорид, сульфат натрия, концентрированная соляная кислота, концентрированная серная кислота, гидроксид калия, 4-аминоацетофенон, диэтиловый эфир, 3-метокси-4-оксибензойная кислота (ванилиновая кислота), пропиленоксид – коммерческие продукты (товарные продукты фирмы “Aldrich”), их использовали без дополнительной очистки. Другие реагенты и растворители применяли после предварительной очистки. 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали перекристаллизацией из этилового спирта, $T_{пл} = 190^\circ\text{C}$; тионилхлорид очищали простой перегонкой, $T_{кип} = 76^\circ\text{C}$; N-метилпирролидон (МП), $T_{кип} = 202^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4692$, осушали гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; этанол очищали простой перегонкой, $T_{кип} = 78^\circ\text{C}$.

Синтез промежуточных соединений и мономеров

Синтез N,N'-[4,4'-бис-(4,1-фенилен)]-бис-[2-(гидроксиимино)ацетамид]оксида (1). Синтез соединения 1 проводили по методике, описанной в работе [19], для чего готовили три раствора.

Раствор 1. В круглодонную трехгорлую колбу объемом 2 л, снабженную мешалкой и термометром, помещали 950 мл воды, 275.6 г (1.941 моля) безводного сульфата натрия и 45 г (0.272 моля)

хлоральгидрата. Смесь перемешивали при 40°C до полного растворения компонентов.

Раствор 2. В стакан объемом 250 мл помещали 150 мл воды, 21.3 мл концентрированной соляной кислоты и 25 г (0.125 моля) ДАДФЭ. Смесь перемешивали до полного растворения ДАДФЭ.

Раствор 3. В стакан объемом 400 мл помещали 250 мл воды и 55 г (0.797 моля) солянокислого гидроксилламина и перемешивали до полного его растворения.

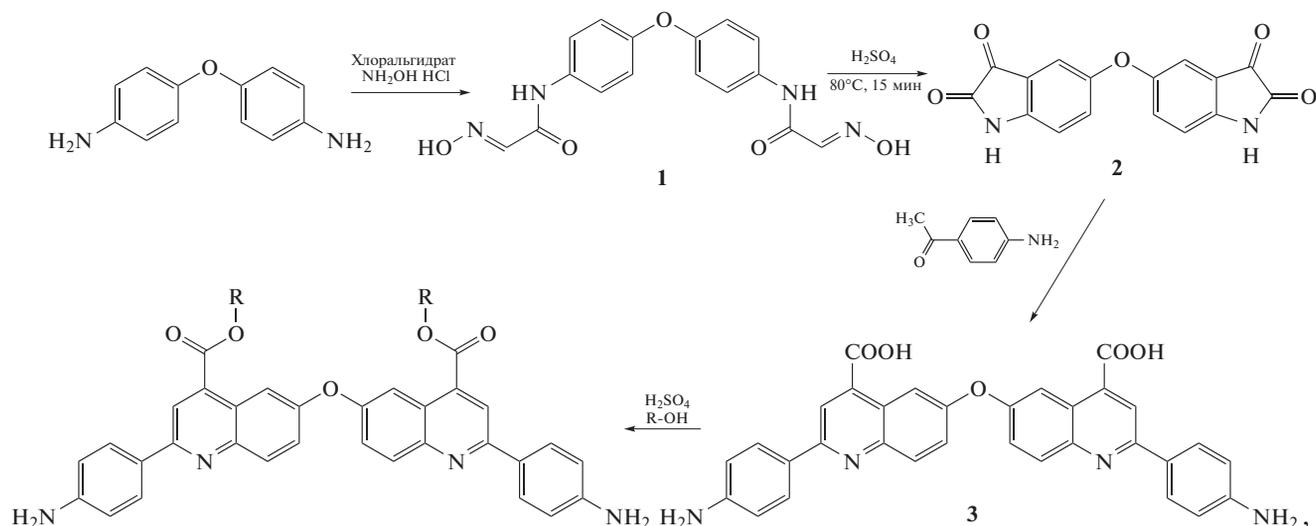
При перемешивании при комнатной температуре к раствору 1 добавляли раствор 2, через ~1 мин добавляли раствор 3. Содержимое колбы нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре 2 мин, после чего колбу охлаждали под струей воды и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали 750 мл воды. Продукт очищали перекристаллизацией из 1.5 л воды. Выход соединения 1 составил 39.3 г (92%).

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ (м.д.): 6.99 (4H, д, C_{Ar}H); 7.67 (2H, с, CH); 7.69 (4H, д, C_{Ar}H); 10.2 (2H, с, NH); 12.2 (2H, с, NH).

Синтез 5,5'-оксидиндолин-2,3-диона (2) (схема 1). В круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещали 57 мл концентрированной серной кислоты, нагревали до 55°C и медленно добавляли 13.7 г (0.049 моля) тщательно высушенного и мелкоизмельченного порошка 1 так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 65°C . После введения соединения 1 температуру поднимали до 80°C , выдерживали при этой температуре 15 мин при перемешивании и оставляли охлаждаться до комнатной температуры. После охлаждения реакционную смесь выливали в керамический стакан с измельченным льдом (600 г). Выпавший красный осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход соединения 2 равен 10.4 г (84%).

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ (м.д.): 6.95 (2H, д, C_{Ar}H); 7.12 (2H, с, C_{Ar}H); 7.33 (2H, д-д, C_{Ar}H), 11.05 (2H, с, NH).

Синтез 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин)-4-карбоновой кислоты (3) (схема 1). В одногорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали раствор 6.4 г гидроксида калия в 12.5 мл воды, затем присыпали 5.3 г (0.017 моля) соединения 2, перемешивали при комнатной температуре до полного растворения, добавляли 9.4 г (0.070 моля) 4-аминоацетофенона, 39 мл этилового спирта и кипятили смесь в течение 14 ч. В охлажденную реакционную смесь выливали 50 мл воды, упаривали раствор до объема 60 мл, охлаждали, дважды экстрагировали диэтиловым эфиром, водный слой после упари-



где R = CH₃ (4), C₂H₅ (5) и C₃H₉ (6).

Схема 1

вания остатков эфира подкисляли раствором соляной кислоты до pH 4. Выпавший осадок темнокрасного цвета отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции. Сушили. Выход 4.97 г (53%).

ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м.д.: 6.93 (4H, д, C_{Ar}H); 7.71 (2H, д, C_{Ar}H); 8.12 (4H, д, C_{Ar}H); 8.20 (2H, д, C_{Ar}H); 8.33 (2H, с, C_{Ar}H); 8.43 (2H, с, C_{Ar}H).

По данным элементного анализа для C₃₂H₂₂N₄O₅: вычислено, %: С – 70.84, Н – 4.09, N – 10.33, O – 14.74; найдено, %: С – 70.84, Н – 4.04, N – 10.38.

Синтез диметилового эфира 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты) (4) (схема 1). В одnogорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0.4 г (0.7 ммоль) соединения 3, 8 мл метанола и 0.4 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь кипятили 14 ч, после охлаждения до комнатной температуры выливали в 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили под вакуумом до постоянной массы. Получившийся продукт перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.33 г (78%).

ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м.д.: 3.90 (6H, с, CH₃); 6.83 (4H, д, C_{Ar}H); 7.70 (2H, д, C_{Ar}H); 8.05 (4H, д, C_{Ar}H); 8.15 (2H, д, C_{Ar}H); 8.35 (2H, с, C_{Ar}H); 8.46 (2H, с, C_{Ar}H).

По данным элементного анализа для C₃₄H₂₆N₄O₅: вычислено, %: С – 71.57, Н – 4.59, N – 9.82, O – 14.02; найдено, %: С – 71.55, Н – 4.60, N – 9.80.

По аналогичной методике получали диэтиловый эфир 5 и дибутиловый эфир 6 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты) (схема 1).

Соединение 5. ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м.д.: 1.20 (6H, т, CH₃); 4.35 (4H, к, CH₂); 6.75 (4H, д, C_{Ar}H); 7.70 (2H, д, C_{Ar}H); 8.05 (4H, д, C_{Ar}H); 8.18 (4H, д, C_{Ar}H); 8.41 (2H, с, C_{Ar}H); 8.49 (2H, с, C_{Ar}H).

По данным элементного анализа для C₃₆H₃₀N₄O₅: вычислено, %: С – 72.23, Н – 5.05, N – 9.36, O – 13.36; найдено, %: С – 72.28, Н – 5.00, N – 9.36.

Соединение 6. ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м.д.: 0.75 (6H, т, CH₃); 1.25 (4H, м, CH₂); 1.5 (4H, м, CH₂); 4.28 (4H, т, CH₂); 6.75 (4H, д, C_{Ar}H); 7.72 (2H, д, C_{Ar}H); 8.05 (4H, д, C_{Ar}H); 8.15 (2H, с, C_{Ar}H); 8.25 (2H, д, C_{Ar}H); 8.35 (2H, с, C_{Ar}H).

По данным элементного анализа для C₄₀H₃₈N₄O₅: вычислено, %: С – 73.38, Н – 5.85, N – 8.56, O – 12.22; найдено, %: С – 73.33, Н – 5.85, N – 8.61.

Дихлорангидрид терефталойл-бис-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты синтезировали в соответствии с методикой, приведенной в работе [20].

Синтез полиамидов

К раствору 0.25 г (0.461 ммоль) 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты) в 8.2 мл N-метил-2-пирролидона, охлажденному до –15°C добавляли 0.24 г (0.477 ммоль) ди-

хлорангидрида терефталоил-*бис*-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты.

Суспензию перемешивали при -15°C в течение 60 мин, после чего снимали охлаждающую баню, добавляли 0.1 мл окиси пропилена и после полного растворения дихлорангидрида и увеличения вязкости раствора перемешивали при комнатной температуре в течение 4–5 ч.

Методика приведена для полимера I, содержащего карбоксильные группы в хинолиновых звеньях.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3500–3200 (N–H); 3200–2500 (широкая полоса колебаний связанных групп OH); 2200–1800 (область обертонов и составных частот, характерных для ароматических структур); 1760–1735 (C=O, ароматический сложный эфир); 1690–1630 (Амид I); 1600–1510 (Амид II); 1270–1210 (C–O–C, ароматический простой эфир); 1070–1050 (C–O–C, алифатический простой эфир); 1100–1000 и 900–670 (C–H, внеплоскостные деформационные колебания хинолина).

По аналогичной методике синтезировали полимер II на основе диметилового эфира 6,6'-окси-*бис*-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3500–3200 (N–H); 2830–2815 (C–H, метильная группа в сложном эфире); 2200–1800 (область обертонов и составных частот, характерных для ароматических структур); 1760–1735 (C=O, ароматический сложный эфир); 1690–1630 (Амид I); 1600–1510 (Амид II); 1270–1210 (C–O–C, ароматический простой эфир); 1070–1050 (C–O–C, алифатический простой эфир); 1100–1000 и 900–670 (C–H, внеплоскостные деформационные колебания хинолина).

Аналогично синтезировали полимер III на основе диэтилового эфира 6,6'-окси-*бис*-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3500–3200 (N–H); 2900–2850 (C–H, этильная группа в сложном эфире); 2200–1800 (область обертонов и составных частот, характерных для ароматических структур); 1760–1735 (C=O, ароматический сложный эфир); 1690–1630 (Амид I); 1600–1510 (Амид II); 1270–1210 (C–O–C, ароматический простой эфир); 1070–1050 (C–O–C, алифатический простой эфир); 1100–1000 и 900–670 (C–H, внеплоскостные деформационные колебания хинолина).

Из полученных растворов полимеров в МП на стеклянных подложках отливали пленки, которые сушили при температуре 140°C до постоянной массы. Толщина пленок 30–40 мкм.

Спектры ЯМР ^1H для 1%-ных растворов регистрировали на спектрометре “Avance-400” (“Bruker”, Германия) с рабочей частотой на ядрах ^1H – 400 МГц, внутренний стандарт Me_6Si_2 .

Элементный анализ проводили на приборе “185B Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer Hewlett Packard”.

Среднюю ММ полимеров определяли методом ВЭЖХ на хроматографе фирмы “Agilent Technologies 1260 Infinity” (The Agilent 1260 Infinity Multi-Detector GPC/SEC System), снабженном тремя детекторами: рефрактометрическим (DRI, Wavelength 660 нм, простая калибровка с использованием в качестве стандарта ПММА), вискозиметрическим (VS, универсальная калибровка с использованием в качестве стандарта ПММА) и светорассеивающим (LS: Rayleigh scattering angles 150 and 900; Laser wavelength/power 660 нм/50 мВ). Температура детекторов 40°C . В установку входил набор последовательно соединенных хроматографических колонок: предколонка PLgel 5 мкм Guard 50×7.5 мм и две стирогелевые колонки Agilent Technologies PLgel 5 мкм MIXED-C, 300×7.5 мм. Колонки термостатировали при 50°C . Подвижная фаза: 0.1 М раствор LiBr в ДМФА. Скорость подвижной фазы 1.0 мл/мин. Ввод пробы осуществляли с помощью автосамплера, объем пробы 100 мкл. Образцы полимеров ($c = 1.5$ мг/мл) растворяли в элюенте.

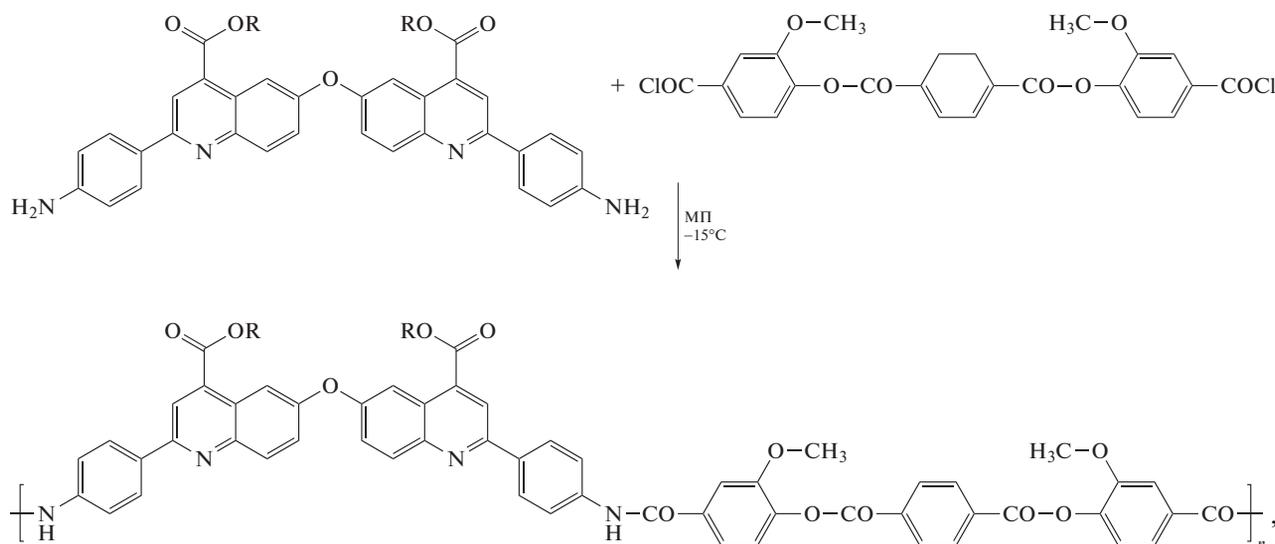
Термический анализ образцов пленок выполняли на установке для синхронного ТГА и ДТА DTG-60 (“Shimadzu”). Образцы нагревали со скоростью 5 град/мин. Исследования проводили в воздушной атмосфере.

Механические характеристики пленок сополиамидов при комнатной температуре определяли в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний “AG-100kNX Plus” (“Shimadzu”, Япония). Образцы в виде полос с размерами рабочей зоны 25×2 мм растягивали до разрушения со скоростью 2 мм/мин в соответствии с указаниями ASTM D882-18. В процессе испытаний определяли следующие характеристики пленок: модуль упругости E , предел пластичности σ_p , прочность σ_r и предельную деформацию до разрушения ϵ_r . Испытания каждого материала проводили на семи образцах с усреднением результатов.

ИК-спектры регистрировали при 25°C с разрешением 1 cm^{-1} на ИК-фурье-спектрометре “BRUKER-TENSOR 27”.

Структуру поперечного скола полимерных мембран изучали методом СЭМ на микроскопе “Zeiss Merlin SEM” (“Carl Zeiss SMT”, Германия) с использованием вторичных электронов при напряжении 1 кВ. Мембраны предварительно погружались в жидкий азот для получения микрофотографии поперечного скола.

Изменение гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимерных пленок в зависимости от химической структуры анализировали, измеряя углы смачивания водой методом сидячей кап-



где R=H (полимер I), CH₃ (полимер II) и C₂H₅ (полимер III).

Схема 2

ли с применением оптического тензиометра модели “Theta Lite” (“Biolin Scientific”). Программу OneAttention использовали для расчета характеристик капли.

Исследование равновесного набухания мембран проводили иммерсионным методом (гравиметрическим способом), в котором пленку помещали в бюкс с растворителем, выдерживали до постоянного значения массы с весовым контролем процесса. После окончания эксперимента мембраны высушивали в течение 24 ч в сушильном шкафу при 40°C и определяли их массу. В полимерных пленках было отмечено содержание остаточного растворителя (масса мембраны после сушки была меньше массы мембраны до проведения эксперимента), в связи с чем степень равновесного набухания рассчитывали по формуле

$$S = [(m_n - m_n) / m_n] \times 100\%, \quad (1)$$

где m_n – масса набухшей мембраны (г), m_n – масса образца после сушки (г).

Первапорационный эксперимент проводили на лабораторной установке непроточного типа с эффективной площадью мембраны 9.6 см² при постоянном перемешивании исходной смеси при комнатной температуре (22°C) в вакуумном режиме (остаточное давление под мембраной менее 10⁻¹ мм ртутного столба). Состав пермеата определяли при помощи газового хроматографа “Хроматэк-Кристалл” с детектором по теплопроводности и насадочной колонки, заполненной сорбентом PoraPak R1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе работы были синтезированы реакционноспособные бифункциональные мономеры для поликонденсации, содержащие хинолиновые фрагменты – 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновая кислота) (схема 1) и ее диметилловый, диэтиловый и дибутиловый эфиры. Синтез близких по структуре соединений, а именно хинолинов, содержащих *n*-аминофениленовые группы, из изатина и *n*-аминоацетофенона описан в литературе [21, 22].

На основе указанных мономеров и дихлорангидрида терефталойл-бис-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты методом низкотемпературной поликонденсации синтезировали полиамиды, содержащие в основной цепи хинолиновые группы (схема 2). Дихлорангидрид терефталойл-бис-(3-метокси-4-оксибензойной) кислоты был выбран в качестве сомономера, поскольку, как было показано ранее, на его основе можно получать полиамиды с высокой характеристической вязкостью, пленки которых обладают хорошей термостойкостью и высокими механическими характеристиками [20]. Необходимо отметить, что полимер на основе дибутилового эфира 6,6'-оксибис-(2-(4-аминофенил)хинолин-4-карбоновой кислоты) 6 получить не удалось вследствие гелеобразования в процессе реакции поликонденсации.

Как следует из табл. 1, все синтезированные полимеры характеризуются достаточно высокой молекулярной массой (40–50) × 10³ и индексом полидисперсности, близким к двум. Рассматривая

Таблица 1. Механические и молекулярно-массовые характеристики

| Полимер | E , ГПа | σ_n , МПа | σ_p , МПа | ϵ_p , % | $M_w \times 10^{-3}$ | $M_n \times 10^{-3}$ | D |
|---------|-----------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------|-----|
| I | 5.28 ± 0.12 | 162 ± 3 | 181 ± 3 | 21 ± 2 | 40 | 19 | 2.1 |
| II | 5.78 ± 0.08 | — | 116 ± 8 | 4.6 ± 0.7 | 44 | 22 | 2.0 |
| III | 3.83 ± 0.04 | — | 72 ± 4 | 3.9 ± 0.3 | 49 | 23 | 2.1 |

результаты испытаний исследуемых материалов, необходимо подчеркнуть, что из синтезированных полимеров удалось изготовить прочные, оптически прозрачные пленки, обладающие высокими механическими свойствами (табл. 1) и хорошей термической стабильностью.

Исследование механических характеристик полиамидов показало, что в целом все синтезированные полимеры I–III обладают высокими деформационно-прочностными свойствами (табл. 1, рис. 1), вполне достаточными для того, чтобы использовать указанные полимеры в качестве мембранных материалов. Следует отметить, что при переходе от полиамидов с карбоксильными группами в хинолиновом фрагменте к их аналогам со сложноэфирными группами, равно как и с увеличением длины боковых сложноэфирных групп, деформационные характеристики пленки уменьшаются, в случае самого длинного заместителя (полимер III) падает и жесткость материала. Это, по-видимому, связано с тем, что с увеличением длины бокового заместителя в материале реализуется менее совершенная система межмолекулярных взаимодействий.

Полученные зависимости массы образцов от температуры и тепловые эффекты, зарегистрированные в процессе их нагревания (кривые ТГА и ДТА соответственно) представлены на рис. 2.

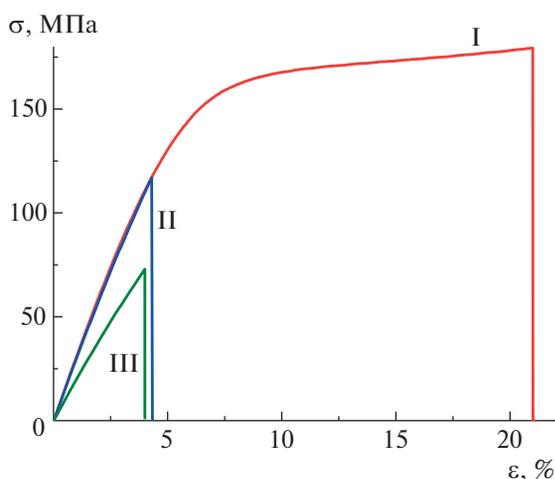


Рис. 1. Диаграммы растяжения полимерных пленок. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Процессы термоокислительной деструкции полимеров носят сложный, многоступенчатый характер (рис. 2). Из всех трех образцов при нагревании выше $140\text{--}150^\circ\text{C}$ выделяются существенные количества низкомолекулярных примесей. Собственная деструкция полимера начинается выше $280\text{--}290^\circ\text{C}$ и протекает в несколько этапов. Процессы деструкции во всех трех пленках завершаются в области температур $570\text{--}590^\circ\text{C}$ полным переходом материала в газовую фазу без регистрации коксового остатка.

Температура 5% и 10%-ной потери массы (τ_5 и τ_{10}) для пленок полимеров I, II и III составляет $313, 322, 330^\circ\text{C}$ и $351, 347, 358^\circ\text{C}$ соответственно.

Наконец, можно констатировать, что во всем диапазоне температур, в котором проводился эксперимент (до 600°C , т.е. до полной деструкции полимера), на кривых ДТА не зарегистрированы процессы плавления. Этот факт свидетельствует о реализации для всех трех пленок неупорядоченной надмолекулярной структуры.

Внутренняя структура пленок (мембран) на основе синтезированных полимеров была изучена методом СЭМ. Микрофотографии поперечного скола мембран на основе полимеров I–III представлены на рис. 3. На них видна неоднородная структура поперечного скола всех полимерных пленок. Структура поперечного скола мембраны на основе полимера I (полиамида с карбоксильными группами в бихинолиновом фрагменте) характеризуется ярко выраженными областями локализации пластической деформации, наличие которых свидетельствует о том, что даже при температуре жидкого азота разрушение материала носило частично-пластический характер. Для мембран на основе полимеров II и III (полиамиды со сложноэфирными группами) морфология меняется: для полимера II следы пластической деформации поперечного скола равномерно проявляются в форме “волнистого рельефа”. Для мембраны на основе полимера III наблюдается выраженная гетерогенность структуры поверхности скола. Таким образом, можно предположить, что переход от полиамида с карбоксильными группами в бихинолиновом фрагменте к его аналогам со сложноэфирными группами и с увеличением длины боковых сложноэфирных групп приводит к реализации более гетерогенной структуры мембран,

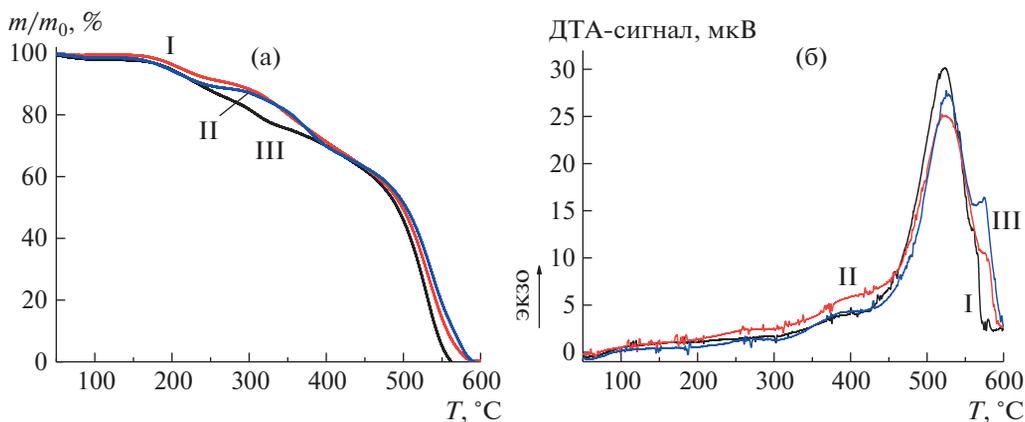


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) сополиамидов I–III. Нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин.

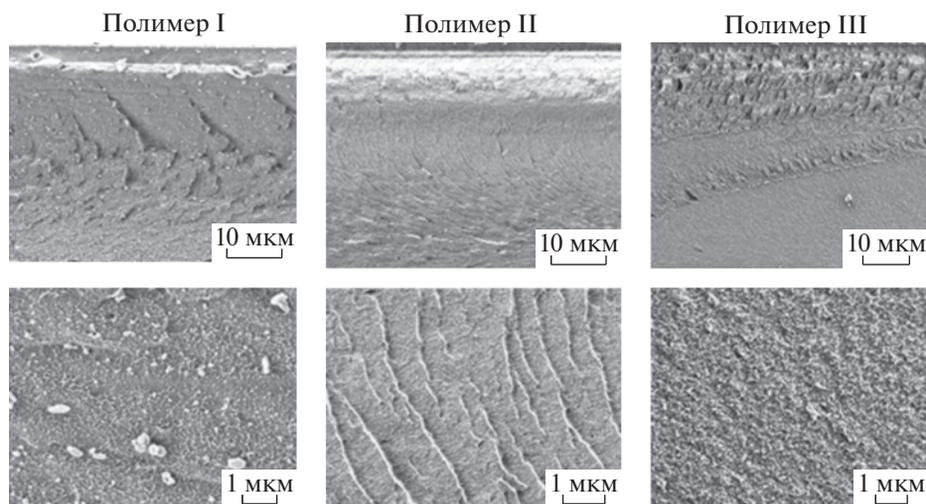


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии поперечного скола мембран на основе полимеров I–III.

что также подтверждается уменьшением деформационных характеристик пленок на основе полимеров II и III.

Транспорт компонентов через мембрану в первапорации описывается механизмом растворение–диффузия [23], где основными стадиями являются селективная сорбция компонентов на мембране и их диффузия через мембрану. Для оценки транспорта компонентов через мембраны и изменения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности мембран вследствие увеличения длины сложноэфирных групп были исследованы такие параметры, как углы смачивания водой и степень набухания в воде и спиртах (этаноле, изопропиловом спирте, метаноле) (табл. 2).

Было показано, что переход от полиамида с карбоксильными группами в бихинолиновом фрагменте (полимер I) к его аналогам со сложноэфирными группами не приводит к изменению гидрофильности поверхности мембран: углы сма-

чивания водой для всех мембран на основе полимеров I–III близки по значениям ($80^\circ\text{--}85^\circ$).

Представленные в табл. 2 данные демонстрируют высокую степень набухания мембран в воде, метаноле и этаноле. Набухание в изопропиловом спирте незначительно для всех образцов. Мем-

Таблица 2. Степень набухания мембран на основе полимеров I–III в различных растворителях

| Растворитель | Степень набухания, % | | |
|---------------------|----------------------|------------|-------------|
| | полимер I | полимер II | полимер III |
| Вода | 15 | 65 | 23 |
| Этанол | 14 | 75 | 24 |
| Изопропиловый спирт | 5 | 8 | 1 |
| Метанол | 17 | 88 | 16 |

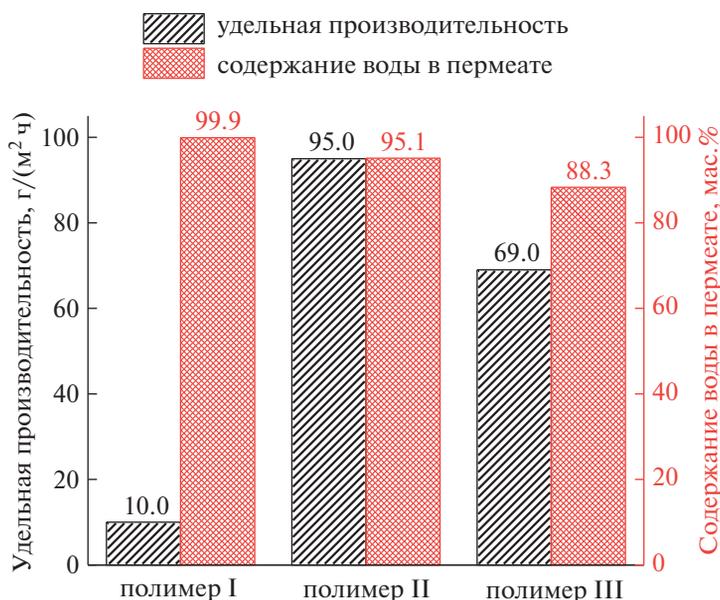


Рис. 4. Транспортные свойства мембран на основе полимеров I–III при первапарации смеси изопропиловый спирт (80 мас. %)–вода (20 мас. %) при 22°C.

браны из полиамидов со сложноэфирными группами обладали большей степенью набухания в растворителях по сравнению с мембраной из полимера I, что связано с изменением внутренней морфологии мембран. Мембрана на основе полимера II характеризовалась наибольшим набуханием в растворителях по сравнению с мембранами из полимеров I и III (рис. 3). На основании полученных данных по набуханию смесь вода–изопропиловый спирт была выбрана для проведения первапарационного эксперимента с использованием разработанных мембран из-за наибольшей разницы степени набухания в воде и изопропиловом спирте, что обеспечит их селективное разделение (табл. 2).

Транспортные свойства полимерных мембран были изучены в процессе первапарации для дегидратации изопропилового спирта (20 мас. % воды). Разделение смеси вода–изопропиловый спирт затруднено традиционными методами, например таким, как дистилляция, в связи с тем, что изопропиловый спирт образует азеотроп с водой (вода : изопропиловый спирт = 12 : 88 мас. %, температура кипения 80.3°C [24]). Однако данное разделение может быть эффективно проведено, к тому же без добавления дополнительных реагентов, в процессе первапарации, что обусловлено спецификой массопереноса низкомолекулярных веществ по механизму растворение–диффузия, в котором сначала происходит селективная сорбция низкомолекулярного разделяемого компонента, затем его диффузия и десорбция с обратной стороны мембраны. Важную роль в данном разделении играет материал мембраны. Результа-

ты первапарации смеси изопропиловый спирт (80 мас. %)–вода (20 мас. %) при комнатной температуре при помощи разработанных мембран представлены на рис. 4.

Приведенные данные демонстрируют селективность всех мембран по отношению к воде (более 88 мас. % в пермеате). Мембрана на основе полимера I имеет наименьшую удельную производительность (10 г/(м² ч)) и наибольшую селективность (99.9 мас. % воды в пермеате). Это может быть обусловлено более жесткой внутренней структурой и системой межмолекулярных взаимодействий мембраны, что способствует ее меньшему набуханию в компонентах разделяемой смеси и приводит к наименьшей удельной производительности. Мембрана на основе полимера III характеризуется увеличением в 6.9 раза удельной производительностью (69 г/(м² ч)), но с понижением содержания воды в пермеате до 88.3 мас. % по сравнению с мембраной из полимера I. Данный эффект может быть связан с изменением внутренней структуры на более гетерогенную при увеличении длины боковых сложноэфирных групп. Оптимальные транспортные свойства продемонстрировала мембрана из полимера II в процессе первапарации смеси изопропиловый спирт (80 мас. %)–вода (20 мас. %) при 22°C: производительность 95.1 г/(м² ч), 95.1 мас. % воды в пермеате. Наивысшая удельная производительность обусловлена менее плотной структурой мембраны с наивысшими значениями степени набухания в компонентах смеси и менее совершенной системой межмолекулярных взаимодействий в набухом состоянии (табл. 2), что также способ-

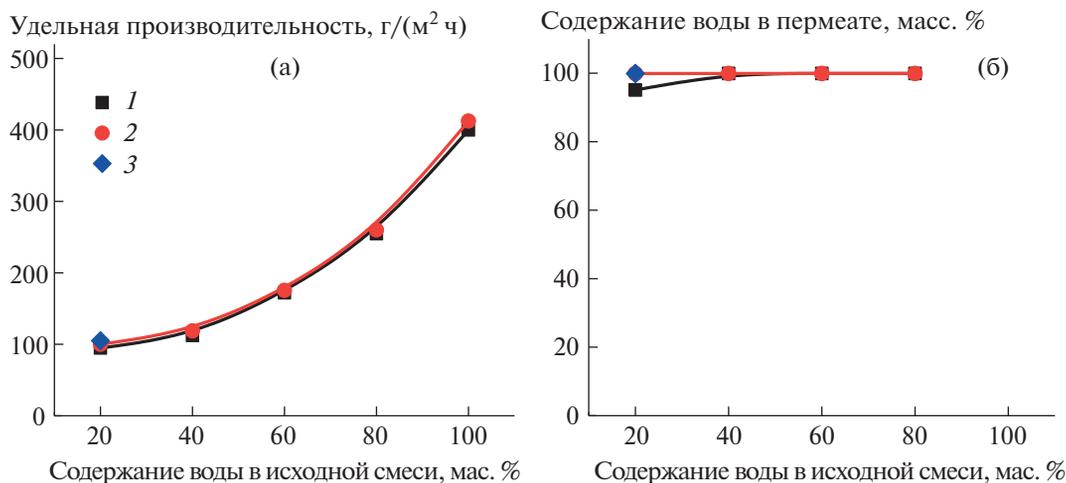


Рис. 5. Зависимость удельной производительности (а) и содержания воды в пермеате (б) от ее содержания в исходной смеси для мембраны изопропиловый спирт–вода при первапорации через мембрану полимера II. 1, 2 и 3 – первый, второй и третий цикл первапорации соответственно.

ствует незначительному снижению селективных свойств. При набухании мембраны свободный объем между цепями полимера становится больше, что вызывает совместный массоперенос через мембрану воды и изопропилового спирта, приводя к понижению содержания воды в пермеате.

Для изучения стабильности мембраны на основе полимера II, обладающей оптимальными транспортными характеристиками, были изучены ее свойства в процессе первапорации смеси изопропиловый спирт–вода в широком концентрационном диапазоне в течение двух циклов разделения исходной смеси, содержащей от 20 до 100 мас. % воды (рис. 5), с последующим возвращением к концентрации 20 мас. % воды в исходной смеси (третий цикл).

Была отмечена стабильность транспортных характеристик при проведении нескольких циклов первапорационного эксперимента, а именно сохранение значений для удельной производительности и содержания воды в пермеате, обусловленное стабильностью мембраны и демонстрирующее перспективность ее использования в течение продолжительного времени.

Таким образом, было показано, что структура, физико-химические и транспортные свойства пленок (мембран) на основе синтезированных полиамидов, содержащих в основной цепи хинолиновые группы, в значительной степени зависят от групп в хинолиновом фрагменте (карбоксильная или сложноэфирные группы) и от увеличения длины боковых сложноэфирных групп. Полученные транспортные характеристики мембран на основе полимеров II и III со сложноэфирными группами при первапорационной дегидратации изопропилового спирта демонстрируют перспек-

тивность их применения в качестве мембранного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Battmerd Г., Трегер Д.* Свойства привитых и блоксополимеров. Л.: Химия, 1970.
2. *Tanaka N., Tanigawa T., Hosoya K., Kimata K., Araki T., Terade S.* // Chem. Lett. 1992. V. 6. P. 959.
3. *Milner S.T.* // Science. 1991. V. 251. № 4996. P. 905.
4. *Saha D., Peddireddy K.R., Allgaier J., Zhang W., Maccarone S., Frielinghaus H., Richter D.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 12. P. 2410.
5. *Платэ Н.А., Шубаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
6. *Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Mazur A., Ermakov S.S., Penkova A.V.* // Sustainability. 2021. V. 13. P. 6092.
7. *Slaughter R.J., Mason R.W., Beasley D.M.G., Vale J.A., Schep L.J.* // Clin. Toxicol. 2014. V. 52. P. 470.
8. *Swarna V.P., Thomas S.P., Jose T., Moni G., George S.C., Thomas S., Stephen R.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 8319.
9. *Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Missyul A.B., Kuzminova A.I., Markelov D.A., Ermakov S.S., Roizard D.* // Separation Purification Technol. 2017. V. 187. P. 285.
10. *Gao R., Zhang Q., Lv R., Soyekwo F., Zhu A., Liu Q.* // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 117. P. 688.
11. *Dong Y.Q., Zhang L., Shen J.N., Song M.Y., Chen H.L.* // Desalination. 2006. V. 193. P. 202.
12. *Yushkin A.A., Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 1317.
13. *Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Missyul A.B., Kuzminova A.I., Markelov D.A., Ermakov S.S., Roizard D.* // Separation Purification Technol. 2017. V. 187. P. 285.
14. *Wu J.-K., Yin M.-J., Han W., Wang N., An Q.-F.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 12607.

15. *Polotskaya G., Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Gofman I., Shugurov S., Rostovtseva V., Faykov I., Tataurov M., Toikka A., Polotsky A.* // *Polymers*. 2019. V. 11. № 10. P. 1542.
16. *Pfitzinger W.* // *J. Prakt. Chem.* 1897. V. 56. № 2. P. 283.
17. *Buu-Hoi N.P., Royer R., Xuong N.D., Jacquignon P.* // *J. Org. Chem.* 1953. V. 18. № 9. P. 1209.
18. *Shvekhgeimer M.-G.A.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004. V. 40. № 3. P. 257.
19. *Valieva I.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Loret-syan N.L., Gofman I.V., Smyslov R.Yu., Litvinova L.S., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science B*. 2019. V. 61. № 3. P. 302.
20. *Goikhman M.Ya., Yevlampieva N.P., Kamanina N.V., Podeshvo I.V., Gofman I.V., Mil'tsov S.A., Khurchak A.P., Yakimanskii A.V.* // *Polymer Science A*. 2011. V. 53. № 6. P. 457.
21. *Rangnekar D.W., Shenoy G.R.* // *Dyes Pigments*. 1987. V. 8. № 4. P. 281.
22. *Kondrashova N.N., Shvekhgeimer M.-G.A.* // *Dokl. Chem.* 2005. V. 400. № 2. P. 21.
23. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
24. *Огородников С.К., Лестева Т., Коган В.* Азеотропные смеси: Справочник. Л.: Химия, 1971.

УДК 541.64

КОНТРОЛИРУЕМАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. Р. В. Томс^а, А. Ю. Гервальд^а, М. С. Балашов^а, Н. И. Прокопов^а,
А. В. Плуталова^б, Е. В. Черникова^{б,*}

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

*e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Впервые синтезированы сополимеры акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата. Показано, что в условиях радикального инициирования в присутствии 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовой кислоты в качестве агента обратимой передачи цепи образуются сополимеры контролируемой молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением. Определена относительная активность мономеров в сополимеризации, составившая $r_1 = 0.052 \pm 0.02$ для акрилонитрила и $r_2 = 54.5 \pm 7.2$ для этил-2-цианоакрилата. Используя разные способы введения этил-2-цианоакрилата в сополимеризацию (единовременная и непрерывная загрузка), синтезированы сополимеры разной микроструктуры. Показано, что при нагревании сополимеров в инертной атмосфере протекают два конкурентных процесса – деполимеризация и циклизация нитрильных звеньев. Вероятность деполимеризации возрастает при увеличении доли этил-2-цианоакрилата в сополимере и при переходе от градиентной к статистической структуре сополимера.

DOI: 10.31857/S2308113922700255

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры акрилонитрила традиционно используют для получения текстильных и углеродных волокон [1–3]. Такие сополимеры обычно содержат разнообразие виниловых мономеров, включающие (мет)акрилаты, винилацетат, виниловые кислоты и т.д. [4–17]. Тем не менее, до сих пор продолжают поиски новых сомономеров, которые могли бы решить сразу несколько задач: расширить температурный интервал термоокислительной стабилизации и сместить его в область более низких температур. На практике для этой цели часто используют два сомономера – ускоритель циклизации, к которым относятся акриловая, метакриловая и итаконовая кислоты, и внутренний пластификатор, например метилакрилат [18, 19]. Совместить свойства двух сомономеров в одном пока не удается.

В настоящей работе мы предположили, что этил-2-цианоакрилат (ЭЦА), содержащий одновременно нитрильную и сложноэфирную группу в одном мономерном звене, позволит решить эту проблему. Алкил-2-цианоакрилаты широко ис-

пользуются как цианоакрилатные клеи [20]. Сочетание двух акцепторных заместителей при одном атоме углерода обеспечивает легкость полимеризации цианоакрилатов по анионному механизму в присутствии даже слабых нуклеофилов (вода, спирты и другие) [21–26]. Описана также цвиттер-ионная полимеризация цианоакрилатов под действием ДМСО и других реагентов [21, 27, 28].

Известна радикальная полимеризация алкилцианоакрилатов под действием традиционных инициаторов – перекиси бензоила и ДАК [29–35]. Для ее проведения необходимо подавить полимеризацию по анионному механизму, что возможно в присутствии ряда сильных кислот (серной кислоты, дихлоруксусной и трифторуксусной кислоты, метансульфокислоты, 1,3-пропансульфонаты и т.д.). Кинетические закономерности радикальной полимеризации алкилцианоакрилатов аналогичны другим виниловым мономерам, например ММА. Однако алкилцианоакрилаты более активны в полимеризации, чем метакрилаты [36]. Так, для ЭЦА константа скорости роста при 30°C составляет $\sim 1.6 \times 10^3$ л/моль с [32], что

соответствует константе скорости роста ММА при 80°C [37].

При сополимеризации с мономерами, содержащими электронодонорные заместители, алкилцианоакрилаты образуют чередующиеся сополимеры [36, 38, 39]. Такая тенденция оказалась характерной для виниловых эфиров, винилацетата, стирола, α -метилстирола, а также для ММА. В научной и патентной литературе практически не описаны сополимеры АН с алкил-2-цианоакрилатами, за исключением дициклогексил-аммонийной соли цианоакриловой кислоты [40, 41]. В данном случае оказалось, что такой сомономер способствует расширению температурного интервала циклизации за счет наличия в структуре мономера карбоксильной группы.

Алкилцианоакрилаты полимеризуются по механизму радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [42], что было показано на примере синтеза блок-сополимера с ММА под действием цианизопропилдитиобензоата в качестве агента обратимой передачи цепи (ОПЦ). Однако авторы обнаружили, что дитиобензоатный фрагмент может отщепляться от макромолекулы в виде дитиобензойной кислоты, что приводит к нарушению ОПЦ-механизма и появлению на конце цепи связи $C=C$. На примере этил-, бутил- и фенилэтил-2-цианоакрилата было установлено, что доля “живых” цепей в конце полимеризации составляет ~30%.

Вместе с тем полиалкилцианоакрилаты неустойчивы при нагревании, действию ряда основных реагентов и легко деструктируют [43–47]. При этом возможна деполимеризация, которая наблюдается при температурах, немного превышающих их температуру стеклования [48]. При нагревании поли(этил-2-цианоакрилата) выше 165°C начинается деполимеризация, энергия активации данного процесса составляет 37.4 ккал/моль [49]. С ростом длины алкильного заместителя энергия активации деполимеризации возрастает [43, 50].

При сополимеризации АН с алкилцианоакрилатами можно ожидать, что в образующемся сополимере при нагревании будет происходить частичная деструкция за счет наличия звеньев алкилцианоакрилата, которая будет сопровождаться появлением радикалов, способных инициировать циклизацию нитрильных групп АН.

Таким образом, цель настоящей работы – синтез новых сополимеров АН и ЭЦА в условиях ОПЦ-процесса и изучение их термического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры – АН (99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике, ЭЦА

(98%) фирмы “Weisse” использовали без дополнительной очистки. Инициатор ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при –3°C. ДМСО (99%) и ДМФА (для ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед применением перегоняли. ОПЦ-агент 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовую кислоту (ДТМПК, 99%) и ингибитор анионной полимеризации *n*-толуолсульфокислоту (ТСК, 99%) фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию АН и ЭЦА (1–40 мол. %) для оценки относительной активности мономеров проводили в ДМСО при 80°C в присутствии 0.2 мас. % ТСК в расчете на общий объем и ДАК 3×10^{-3} моль/л. Полимер выделяли на начальной конверсии (до 10%), высаживая полимеризат в смесь ацетона и гексана (40 : 60 мас. %). Полученный полимер фильтровали, промывали, сушили при температуре 60°C и анализировали состав сополимера.

Аналогичным образом проводили сополимеризацию АН и ЭЦА по механизму ОПЦ. Рассчитанное количество ДАК и ДТМПК (3×10^{-3} моль/л), а также ТСК (0.2 мас. %) растворяли в ДМСО, чтобы суммарная концентрация мономеров в растворе составляла 40 мас. %. Использовали два способа введения мономеров в синтез. В первом одновременно добавляли АН и ЭЦА, во втором сразу вводили АН, а ЭЦА добавляли с выбранной скоростью непосредственно в ходе полимеризации шприцевым насосом. Колбу с реакционной смесью продували аргоном (99.99%) в течение 15 мин, устанавливали обратный холодильник и погружали в баню, разогретую до 80°C. Температуру поддерживали с точностью измерения $\pm 0.1^\circ\text{C}$. В ходе синтеза через заданное время отбирали пробы для оценки конверсии и анализа продукта. Реакционную смесь при необходимости разбавляли ДМСО, содержащим ТСК для предотвращения анионной полимеризации ЭЦА, высаживали в избыток воды, содержащей ТСК, сополимеры фильтровали, промывали водой и сушили при 80°C до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики ПАН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$). Средние ММ и ММР рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для ПАН, используя коэффициенты уравнения Марка–Куна–Хаувинка ($K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.75$, $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [51]).

Сополимеры анализировали в виде пленок. Для этого готовили 8%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизон-

тальную подложку и испаряли растворитель при 80°C в течение 3 ч. Пленки удаляли и экстрагировали остаточный ДМСО водой в течение 24 ч, затем их сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянной массы. Готовые пленки нарезали на квадратные образцы размером 20 × 20 мм; толщина пленки составляла от 50 до 100 мкм.

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 температурном 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.

Термогравиметрический анализ выполняли на термическом анализаторе “STA 449 F3 Jupiter” (“Netzsch”). Потерю массы 15–20 мг образцов сополимеров АН, помещенных в корундовый тигель, анализировали при линейном нагревании со скоростью 10 град/мин от 25 до 600°C в атмосфере аргона со скоростью потока 50 мл/мин.

Состав сополимеров АН методом ИК-спектроскопии изучали на ИК-фурье спектрометре “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “Perkin Elmer” в области 4000–400 см⁻¹. Для количественного определения состава сополимеров использовали калибровочную зависимость отношения интенсивности оптических полос A_{1730}/A_{2243} от мольного отношения звеньев ЭЦА и АН в смеси гомополимеров, где A_{1730} и A_{2243} отвечают интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний связей С=О ($\nu_{C=O} = 1730$ см⁻¹) для ЭЦА и групп CN ($\nu_{CN} = 2243$ см⁻¹) для АН (рис. 1).

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при термоокислительной стабилизации в изотермических условиях, изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии. Для этого пленку образца помещали в ячейку ДСК “Netzsch DSC 204” в инертной атмосфере и выдерживали при фиксированной температуре в течение заданного времени, затем регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре в режиме НПВО (кристалл алмаз) в области от 4000 до 600 см⁻¹ на ИК-спектрометре “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” с разрешением 0.5 см⁻¹.

Долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} [52] определяли по уравнению

$$\varphi_{CN} = \frac{A_{C\equiv N}}{A_{C\equiv N} + fA_{C=N-}}, \quad (1)$$

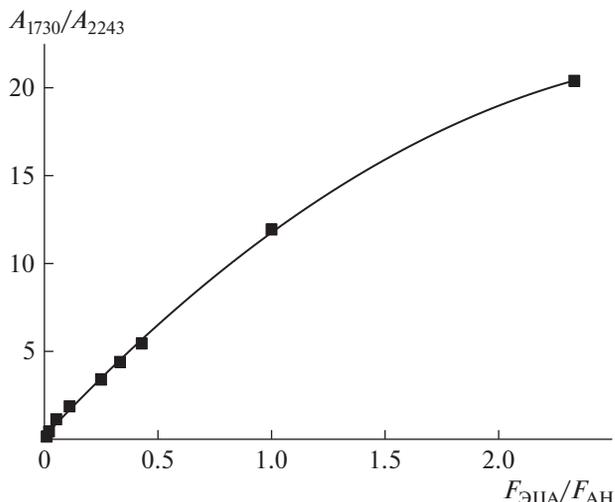


Рис. 1. Калибровочная зависимость отношения характеристических полос поглощения карбонильной (A_{1730}) и нитрильной (A_{2240}) групп от мольного содержания звеньев ЭЦА ($F_{ЭЦА}$) и АН ($F_{АН}$) в смеси гомополимеров для определения состава сополимера АН и ЭЦА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

где $A_{C\equiv N}$ – интенсивность поглощения нитрильных групп $-C\equiv N$, $A_{C=N-}$ – интенсивность поглощения иминных групп $-C=N-$, f – отношение коэффициентов молярного поглощения, равно 0.29.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата и их характеристики

ЭЦА способен полимеризоваться как по радикальному, так и по анионному механизму. Последний легко реализуется в присутствии ДМСО, и для подавления анионной полимеризации ЭЦА используют кислоты [31]. Экспериментальным путем было установлено, что 0.2 мас. % ТСК в расчете на систему, содержащую 60 мас. % ДМСО, 20 мас. % АН и 20 мас. % ЭЦА, предотвращает образование полимера в течение 24 ч. Этого достаточно для приготовления реакционных смесей и проведения полимеризации по радикальному механизму.

Оценка констант сополимеризации АН и ЭЦА по схеме $Q-e$ [51], дает значения $r_{АН} = 0.07$ и $r_{ЭЦА} = 13.7$, что позволяет ожидать более высокую активность ЭЦА в сополимеризации с АН. Относительная активность АН и ЭЦА в радикальной сополимеризации была определена из анализа состава сополимеров, синтезированных на начальных конверсиях из мономерных смесей разного состава (рис. 2), методами наименьших квадратов [53] и Файнемана–Росса [54]. Оказа-

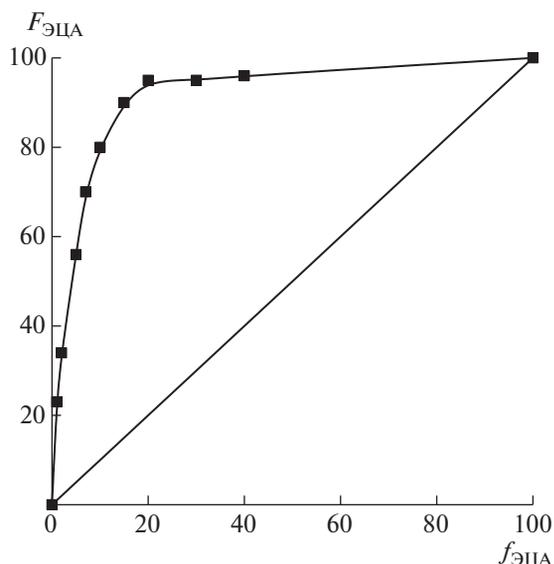


Рис. 2. Диаграмма состава сополимера АН и ЭЦА, образующегося в условиях классической радикальной сополимеризации. $F_{\text{ЭЦА}}$ и $f_{\text{ЭЦА}}$ – мольная доля ЭЦА в сополимере и мономерной смеси в процентах.

лось, что ЭЦА на три порядка более активен в сополимеризации с АН: $r_{\text{АН}} = 0.052 \pm 0.02$ и $r_{\text{ЭЦА}} = 54.5 \pm 7.2$ (метод наименьших квадратов) и $r_{\text{АН}} = 0.042 \pm 0.01$ и $r_{\text{ЭЦА}} = 46.7 \pm 11.9$ (метод Файнemann–Росса). Следовательно, независимо от состава мономерной смеси ЭЦА расходуется быстрее, чем АН, и на глубоких конверсиях должен образовываться сополимер с высокой композиционной неоднородностью по составу.

Для устранения композиционной неоднородности сополимера можно использовать радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи, например ОПЦ-полимеризацию [55]. Вследствие огромной разницы в величинах активности мономеров в данном случае будут обра-

зовываться макромолекулы градиентного состава с высокой однородностью по молекулярной массе и составу. Для синтеза сополимеров с равномерным распределением звеньев ЭЦА вдоль цепи необходимо регулировать концентрацию ЭЦА в реакционной смеси в ходе сополимеризации. В связи с этим в настоящей работе сополимеризацию АН и ЭЦА в условиях ОПЦ-механизма проводили в двух режимах: 1) АН и ЭЦА вводили в реакционную смесь перед началом синтеза; 2) ЭЦА добавляли непрерывно в ходе полимеризации (табл. 1).

Независимо от способа введения ЭЦА сополимеризация протекает без индукционного периода (рис. 3), а начальная скорость сополимеризации возрастает с увеличением доли ЭЦА в системе. Значения максимально достижимой конверсии за 4.5 ч реакции при 80°C составляют 55–65% и повышаются при переходе от непрерывной к единовременной загрузке ЭЦА.

Основным признаком реализации ОПЦ-механизма является линейный рост среднечисленной молекулярной массы M_n и образование полимера с узким ММР. Во всех изученных системах наблюдаются унимодальное ММР сополимеров (рис. 4а), линейный рост M_n от конверсии (рис. 4б) и низкое значение дисперсности сополимеров $D = 1.24–1.45$ (рис. 4в). Предварительные эксперименты показали, что M_n сополимеров в исследуемых системах изменяется обратно пропорционально концентрации ОПЦ-агента. Эти результаты подтверждают реализацию ОПЦ-механизма полимеризации и доказывают, что анионный механизм полимеризации ЭЦА подавлен.

Очевидно, что способ введения ЭЦА в сополимеризацию должен отразиться на составе сополимеров, образующихся на разных конверсиях. На рис. 5 приведены зависимости мольной доли ЭЦА в сополимере от суммарной конверсии мономеров для всех экспериментов. При единовремен-

Таблица 1. Рецептуры и условия синтезов сополимеров АН и ЭЦА в ДМСО в условиях ОПЦ-полимеризации и их характеристики

| Образец | $f_{\text{ЭЦА}}^*$, мол. % | $V_{\text{ЭЦА}} + \text{ДМСО}$, мл/ч | $f_{\text{ЭЦА}}^{**}$, мол. % | Конверсия, % | $M_n \times 10^{-3}$ | D | $F_{\text{ЭЦА}}$, мол. % |
|---------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|------|---------------------------|
| ПАН | 0 | Не вводили | 0 | 55 | 28.8 | 1.22 | 0 |
| 1 | 5 | Вводили сразу | 5 | 66 | 29.0 | 1.24 | 12.3 |
| 2 | 10 | Вводили сразу | 10 | 66 | 32.0 | 1.23 | 17.1 |
| 3 | 0 | 1.12 | 11.36 | 55 | 23.4 | 1.43 | 38.2 |
| 4 | 0 | 0.65 | 7.18 | 58 | 24.0 | 1.45 | 17.0 |
| 5 | 0 | 0.36 | 4.26 | 56 | 23.8 | 1.33 | 11.8 |
| 6 | 0 | 0.16 | 1.84 | 58 | 25.8 | 1.40 | 4.7 |

* Мольная доля ЭЦА в исходной мономерной смеси.

** Мольная доля введенного в сополимеризацию ЭЦА.

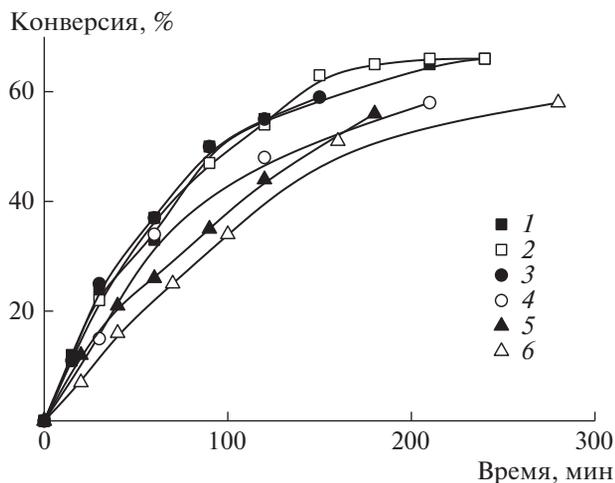


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и ЭЦА в ДМСО в присутствии 3×10^{-3} моль/л ДАК, 3×10^{-3} моль/л ДТМПК и 0.2 мас. % ТСК при 80°C. Способы введения ЭЦА: 1, 2 – одновременный, 3–6 – непрерывный; $f_{\text{ЭЦА}}$ в исходной смеси 5 (1) и 10 мол. % (2); скорость введения ЭЦА 1.12 (3), 0.65 (4), 0.36 (5) и 0.16 мл/ч (6).

менном введении АН и ЭЦА в сополимеризацию наблюдается быстрый расход ЭЦА (кривые 1 и 2), что связано с высокой разницей в активности мономеров. Изменение среднего состава сополимера в процессе сополимеризации наряду с реализацией ОПЦ-механизма указывает на формирование сополимера градиентной структуры [56]:



При непрерывном введении ЭЦА состав сополимеров сохраняется постоянным на протяжении сополимеризации (кривые 3–6). В этом случае образуется не градиентный, а статистический композиционно однородный сополимер:



Чем выше скорость введения ЭЦА, тем больше его доля в сополимере. Состав сополимеров, выделенных на предельных конверсиях, приведен в табл. 1. Видно, что, изменяя способ и скорость введения ЭЦА, можно получить сополимеры с одинаковым средним составом, но с разной микроструктурой цепи.

Ранее мы показали, что термическое поведение сополимеров АН, свойства их растворов и механические характеристики сформованных волокон зависят от микроструктуры цепи сополимеров [57]. Следует ожидать, что в изучаемых системах тоже обнаружится такая зависимость.

Исследование термического поведения сополимеров в инертной атмосфере

Термическое поведение ПАН и поли(этил-2-цианоакрилата) в инертной атмосфере суще-

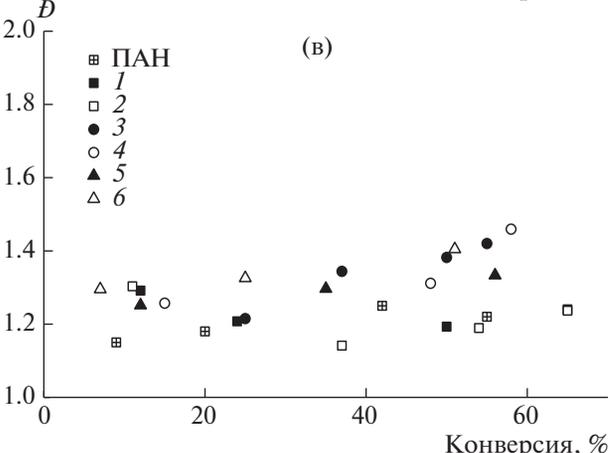
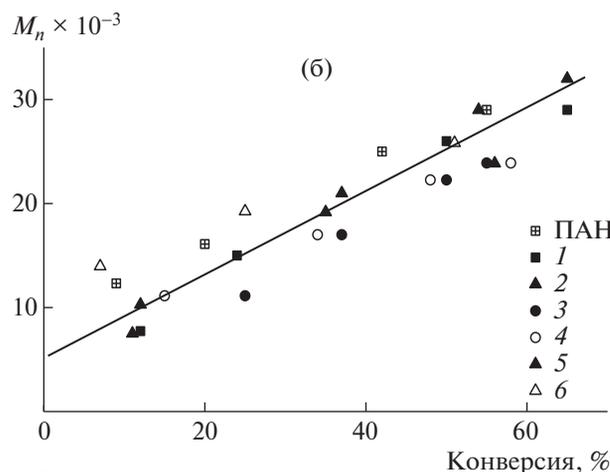
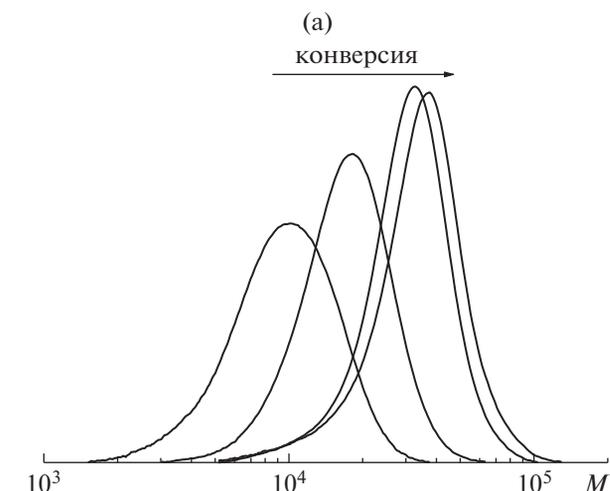


Рис. 4. Нормированные к единичной площади кривые ММР сополимеров, образующихся при одновременной загрузке мономеров и $f_{\text{ЭЦА}} = 5$ мол. % в исходной смеси на разных конверсиях (а), а также зависимости M_n (б) и дисперсности D (в) сополимеров АН и ЭЦА от конверсии. Здесь и далее номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

ственное различается [18, 49]. Поли(этил-2-цианоакрилат) начинает разрушаться с выделением мономера при 160°C, достигая максимума

Таблица 2. Анализ термограмм сополимеров АН и ЭЦА, зарегистрированных в инертной атмосфере

| Образец | $F_{\text{ЭЦА}}$, мол. % | $M_{\text{зв}}$, г/моль | $T_{\text{эндо}}$, °С | $\Delta H_{\text{эндо}}$ | | $T_{\text{экзо}}$, °С | $-\Delta H_{\text{экзо}}$ | |
|---------|---------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|---------|------------------------|---------------------------|---------|
| | | | | Дж/г | Дж/моль | | Дж/г | Дж/моль |
| 0 | 0 | 53 | — | — | — | 276 | 828 | 15.6 |
| 1 | 12.3 | 62 | 232 | 40 | 0.6 | 311 | 653 | 10.5 |
| 2 | 17.1 | 65 | 232 | 131 | 1.9 | 315 | 573 | 8.8 |
| 3 | 38.2 | 80 | 224 | 345 | 4.3 | 322 | 378 | 4.7 |
| 4 | 17.0 | 65 | 183 | 342 | 5.0 | 308 | 469 | 7.2 |
| 5 | 11.8 | 62 | 190 | 138 | 2.2 | 314 | 597 | 9.6 |
| 6 | 4.7 | 56 | — | — | — | 295 | 759 | 13.6 |

Примечание. $M_{\text{зв}}$ – средняя масса мономерного звена; $T_{\text{эндо}}$ и $T_{\text{экзо}}$ – температуры максимумов эндо- и экзо-эффектов.

зависит от содержания ЭЦА и распределения звеньев в цепи (рис. 7). Температура начала понижения массы у ПАН соответствует максимуму экзо-эффекта на термограмме ДСК. Статистический сополимер с 4.7 мол. % ЭЦА (кривая 6) обладает близкой к ПАН термостойкостью, хотя небольшое понижение массы наблюдается уже при температуре выше 160°С. При дальнейшем повышении доли ЭЦА в статистических сополимерах температура начала термодеструкции практически не изменяется, а на термограммах становится заметной низкотемпературная ступень потери массы, интенсивность которой увеличивается с ростом доли ЭЦА в сополимере (кривые 4 и 5). При этом появляется характерный запах ЭЦА. Заметим, что в указанной области температур наблюдается эндотермический пик на кривых ДСК. Для градиентных сополимеров низкотемпературная ступень потери массы регистрируется при температуре выше 200°С. Однако в данном случае понижение доли ЭЦА в сополимере приводит к повышению термостойкости сополимера (кривые 1 и 2).

Таблица 3. Результаты ТГ (со)полимеров АН в инертной атмосфере

| Образец | T_{10} , °С | T_{20} , °С | T_{30} , °С |
|---------|---------------|---------------|---------------|
| ПАН | 285 | 327 | 386 |
| 1 | 230 | 298 | 340 |
| 2 | 218 | 233 | 275 |
| 4 | 191 | 204 | 303 |
| 5 | 209 | 282 | 317 |
| 6 | 281 | 313 | 371 |

Примечание. T_{10} , T_{20} и T_{30} – температуры, отвечающие 10, 20 и 30% потери массы.

Обращает на себя внимание тот факт, что сополимеры градиентного строения, в которых длина последовательности звеньев ЭЦА выше, чем у статистических, обладают более высокой термостойкостью (табл. 3). Такой результат становится понятным, если обратиться к механизму образования сополимеров и проанализировать “слабые” связи в макромолекулах [59]. Для со-

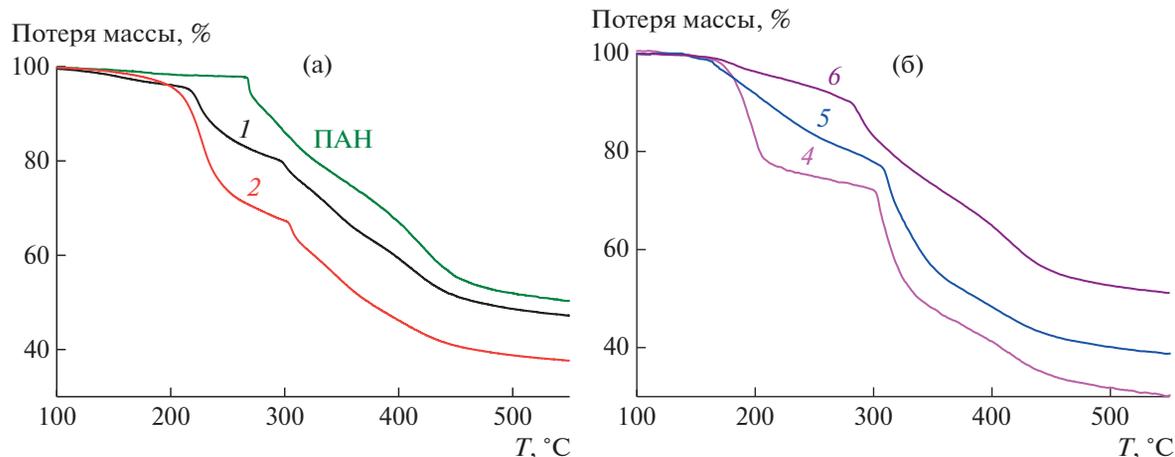
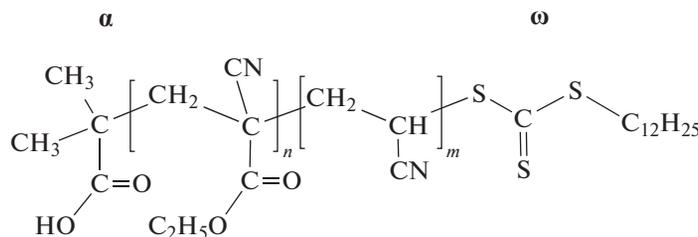


Рис. 7. Кривые потери массы ПАН и сополимеров АН и ЭЦА в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин.

полимеров, синтезированных под действием несимметричного тритиокарбоната ДТМПК

($C_{12}H_{25}SC(=S)SC(CH_3)_2COOH$), структуру макромолекул можно представить следующим образом:



В отличие от полимеров, полученных радикальной или анионной полимеризацией, “слабой” связью в макромолекулах, синтезированных методом ОПЦ, является связь $C-S$ между концевым звеном мономера и атомом серы тритиокарбонатного фрагмента [60]. Лабильность связи $C-S$ возрастает при переходе от третичного к четвертичному атому углерода [60]. Следовательно, сополимеры с ω -концевым звеном АН должны быть более термостойкими, чем макромолекулы с ω -концевым звеном ЭЦА.

При единовременной загрузке мономеров ЭЦА расходуется быстро в силу своей высокой реакционной способности, и “голова” макромолекулы будет обогащена звеньями этого мономера (α -конец цепи). В результате звенья акрилонитрила будут с большей вероятностью располагаться в “хвосте” макромолекулы (ω -конец цепи) и соединяться с тритиокарбонатным фрагментом. При непрерывном введении ЭЦА в полимеризацию вероятность его попадания на ω -конец цепи возрастает. Таким образом, градиентные сополимеры действительно должны быть более термостойкими, чем статистические.

Если высказанные выше соображения о частичной термодеструкции, протекающей при $150-250^\circ C$, верны, то при изотермической вы-

держке сополимеров в инертной атмосфере будет происходить уменьшение их ММ. Действительно, нагревание сополимеров при 200 и $225^\circ C$ приводит к падению ММ сополимеров. Скорость падения ММ растет при повышении температуры (рис. 8) и увеличении доли ЭЦА в сополимере (рис. 9).

Однако частичная термодеструкция не препятствует циклизации нитрильных групп [58]. Для изучения химических превращений, происходящих при нагревании сополимеров, использовали ИК-спектроскопию. Для этого пленки полимеров были прогреты в течение разного времени в инертной атмосфере при $225^\circ C$.

На рис. 10 приведены типичные ИК-спектры сополимеров до и после термообработки. В спектре сополимеров 1 (градиентный) и 5 (статистический) видны характеристические полосы поглощения, отвечающие мономерным звеньям АН и ЭЦА. Валентные колебания нитрильных групп $\nu_{C\equiv N}$ обоих мономеров проявляются при 2243 см^{-1} , валентные ν_{C-N} и деформационные δ_{C-N} колебания метиленовых и метиновых групп основной цепи — при $3000-2850$ и $1448, 1370\text{ см}^{-1}$ соответственно. Полоса поглощения валентных колебаний $C=O$ группы ЭЦА видна при 1746 см^{-1} , валентные колебания $-C-O-$ наблюдаются в обла-

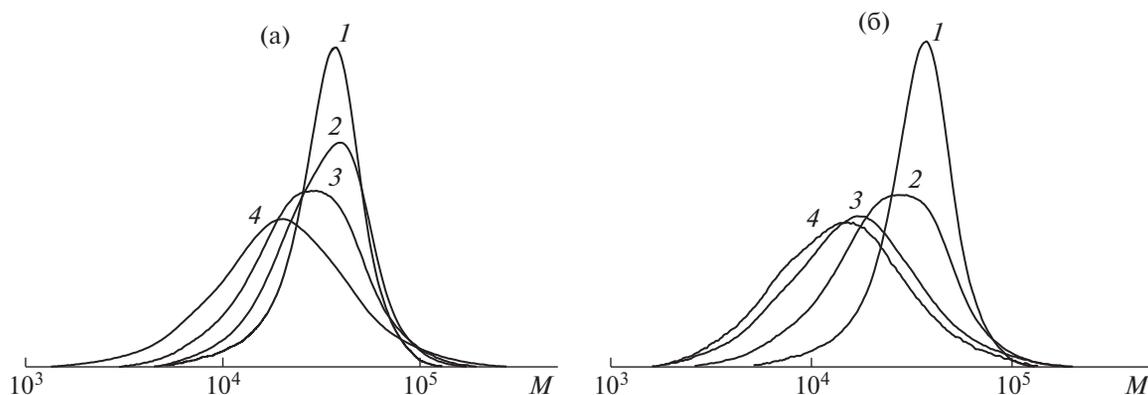


Рис. 8. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимера 4 АН и ЭЦА, выдержанные в изотермических условиях при 200 (а) и $225^\circ C$ (б). Время выдержки: а — 0 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 мин (4); б — 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 5 мин (4).

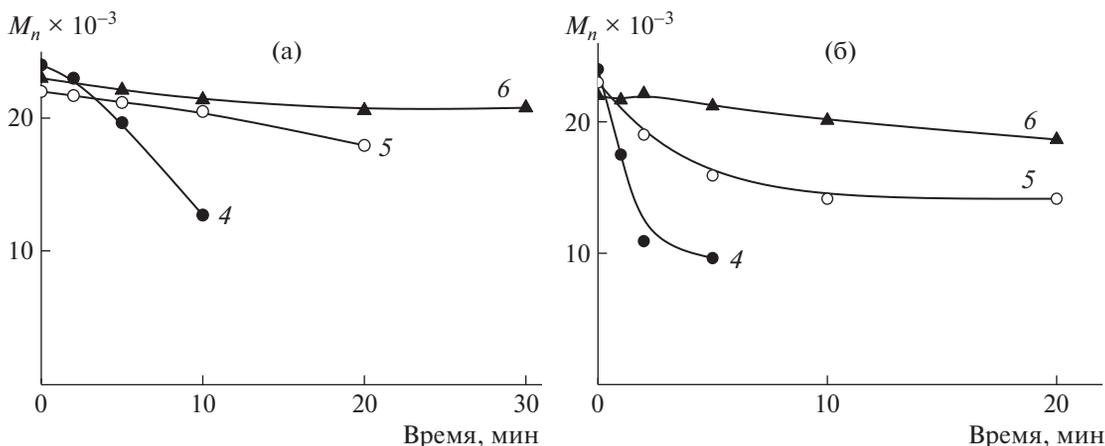


Рис. 9. Зависимость M_n от времени при изотермической выдержке в инертной атмосфере при 200 (а) и 225°C (б) сополимеров АН и ЭЦА с содержанием ЭЦА 17.0 (4), 11.8 (5) и 4.7 мол. % (6).

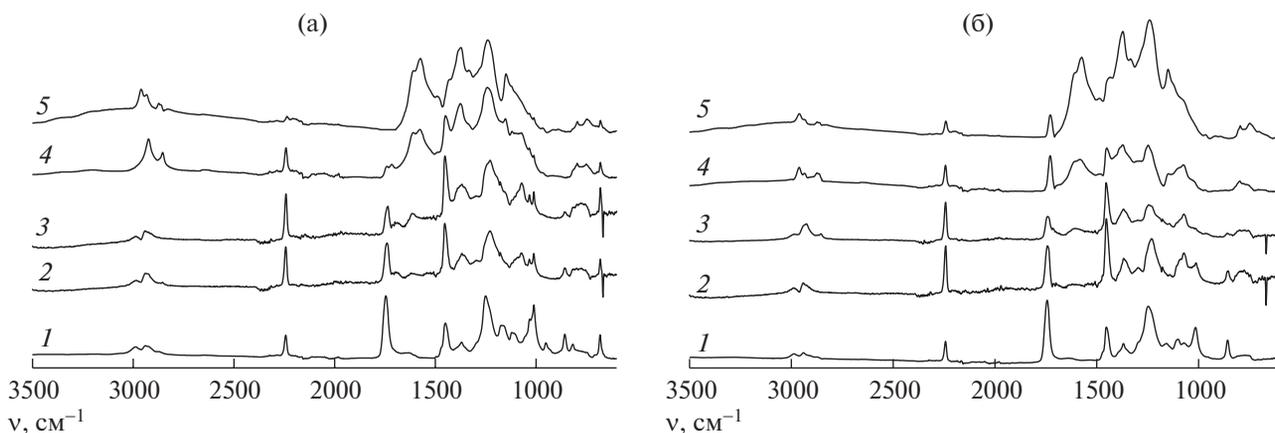


Рис. 10. ИК-спектры, зарегистрированные в ходе термообработки при 225°C сополимеров 1 (а) и 5 (б). Время термообработки 0 (1), 5 (2), 20 (3), 120 (4) и 240 мин (5).

сти 1300–1100 cm^{-1} . В ходе циклизации нитрильная группа превращается в иминную — $\text{CH}=\text{N}-$. Это приводит к понижению интенсивности полосы поглощения 2243 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), ее уширению и затем к расщеплению на две полосы с максимумами при 2243 cm^{-1} (нитрильная группа в исходном полимере) и при 2200 cm^{-1} (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно регистрируются полосы поглощения при 1600–1575 cm^{-1} , которые соответствуют образованию пиридоновой структуры. Кроме того, в спектрах появляются новые полосы поглощения в области 3000–2700 и 1600–1000 cm^{-1} , обусловленные образованием системы сопряженных связей [18]. При этом полоса поглощения при 1746 cm^{-1} , отвечающая карбонильной группе $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, уменьшается по интенсивности.

Для сравнительного количественного анализа скорости превращения нитрильных групп по

уравнению (1) было рассчитано изменение доли непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} от времени (рис. 11). Видно, что в случае градиентных сополимеров (кривые 1 и 2) увеличение доли ЭЦА в цепи вызывает уменьшение скорости превращения общей доли нитрильных групп в сополимере. Аналогичная тенденция характерна и для статистических сополимеров (кривые 4–6).

В уравнении (1) не учитывается то обстоятельство, что убыль интенсивности полосы поглощения нитрильных групп обусловлена не только их превращением в иминные группы, но и частичной деструкцией полимера за счет деполимеризации ЭЦА. Тем не менее, если сравнить сополимеры одинакового состава, но разной микроструктуры (1 и 5 или 2 и 4), то видно, что циклизация в градиентных сополимерах протекает быстрее, чем в статистических.

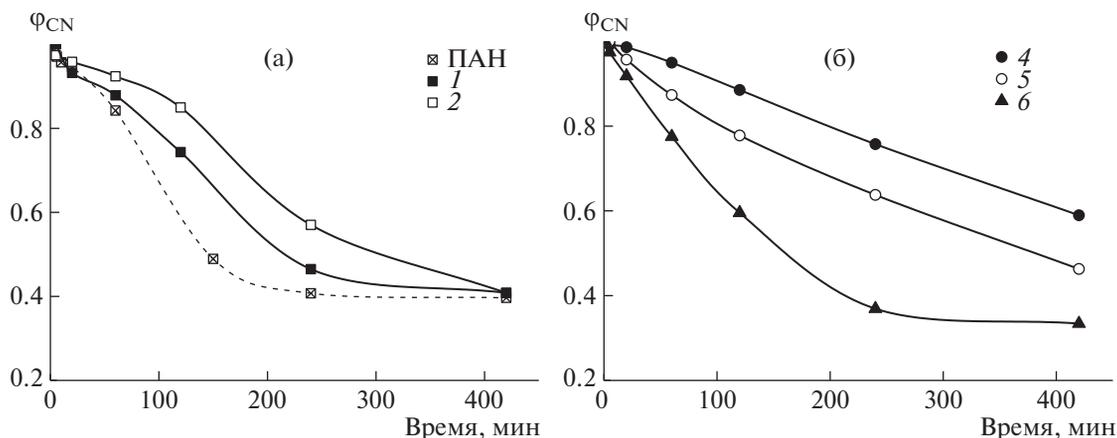


Рис. 11. Зависимости общей конверсии нитрильных групп от времени при изотермической обработке в атмосфере аргона при 225°C пленок сополимеров АН и ЭЦА при одновременном (1, 2) непрерывном введении ЭЦА (4–6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые осуществлена сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата по радикальному механизму. Показано, что ЭЦА примерно на три порядка активнее в радикальной сополимеризации, чем АН. Использование агента ОПЦ на основе несимметричного тритиокарбоната (ДТМПК) позволило синтезировать сополимеры с узким ММР и контролируемой ММ. Благодаря большой разнице в активностях мономеров при их одновременной загрузке происходит быстрое расходование ЭЦА и спонтанное образование градиентного сополимера. В результате чего “голова” макромолекулы обогащена звеньями ЭЦА, а “хвост”, соединенный с тритиокарбонатным фрагментом — звеньями АН. Равномерного распределения ЭЦА вдоль цепи можно достичь путем непрерывного введения ЭЦА в сополимеризацию с заданной скоростью. При этом повышается вероятность того, что концевым звеном, соединенным с тритиокарбонатным фрагментом, будет ЭЦА.

Данный аспект определяет различие в термическом поведении градиентных и статистических сополимеров в инертной атмосфере. Градиентные сополимеры обладают более высокой термостойкостью, т.е. для них, по-видимому, циклизация более вероятна, чем деполимеризация. В статистических сополимерах потеря массы происходит при меньших температурах и вклад деполимеризации существеннее. Понижение содержания ЭЦА в сополимерах, независимо от их микроструктуры, приближает их термическое поведение к гомополимеру АН. Так, в статистическом сополимере с 4.6 мол. % ЭЦА превращение нитрильных групп идет примерно с той же скоростью, что и в ПАН.

Таким образом, сополимеры АН и ЭЦА с малым содержанием последнего (до 5 мол. %) поз-

воляют расширить температурный интервал, в котором протекает реакция циклизации, и понизить интенсивность тепловыделения. Это позволяет считать такие сополимеры перспективными объектами для получения ПАН-прекурсоров углеродных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // Carbon Fiber Composites. Wellin: Butterworth–Heinemann, 1994.
2. Huang X. // Materials. 2009. V. 2. P. 2369.
3. Edie D.D. // Carbon. 1998. V. 36. P. 345.
4. Dalton S., Heatley F., Budd P.M. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5531.
5. Ju A., Guang S., Xu H. // Carbon. 2013. V. 54. P. 323.
6. Bajaj P., Paliwal D.K., Gupta A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. P. 823.
7. Bansal R.C., Donnet J.B. // Compr. Polym. Sci. 1990. V. 6. P. 501.
8. Bhanu V., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., Sankarpandian M., Godshall D., Wilkes G. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4841.
9. Tsai J.S., Lin C.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 679.
10. Bajaj P., Roopanwal A.K. // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 1997. V. 37. P. 97.
11. Rwei S.P., Way T.F., Hsu Y.S. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. P. 2072.
12. Thomas W.M. // Adv. Polym. Sci. 1961. V. 2. P. 401.
13. Garcia-Rubio L.H., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 1397.
14. Srinivasan N.T., Santappa M. // Makromol. Chem. 1958. V. 26. P. 80.
15. Izumi Z. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1967. V. 5. P. 469.
16. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. P. 1421.

17. Гольдфейн М.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2243.
18. 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.
19. Chernikova E.V., Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I. // Polymer Science C. 2021. V. 62. № 1. P. 17.
20. Coover H.W., Dreifus D.W., O'Connor J.T. // Handbook of Adhesives / Ed. by I. Skeist. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Inc., 1990. P. 463.
21. Donnelly E.F., Johnston D.S., Pepper D.C., Dunn D.J. // Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. P. 399.
22. Pepper D.C., Ryan B. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 395.
23. Pepper D.C., Ryan B. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 383.
24. Eromosele I.C., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 3095.
25. Dossi M., Storti G., Moscatelli D. // Macromol. Symp. 2010. V. 289. P. 124.
26. Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. P. 527.
27. Johnston D.S., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. P. 393.
28. Cronin J.P., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 85.
29. Bevington J.C., Jemmett J.A.L., Onyon P.F. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 255.
30. Bevington J.C., Jemmett J.A.L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1973. V. 69. P. 1866.
31. Yamada B., Yoshioka M., Otsu T. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 1025.
32. Yamada B., Hayashi T., Otsu T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1983. V. 7. P. 1023.
33. Yamada B., Kontani T., Yoshioka M., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. P. 2381.
34. Rooney T.R., Mavroudakis E., Lacik I., Hutchinson R.A., Moscatelli D. // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 1594.
35. Tang H., Tsarevsky N.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 3683.
36. Kinsinger J.B., Panchak J.R., Kelso R.L., Bartlett J.S., Graham R.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 429.
37. Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer J., Van Herk A.M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 1545.
38. Полякова А.М., Сучкова М.Д., Магер К.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 70.
39. Hall H.K. Jr., Padias A.B., Chu G., Lee H.Y., Kalinin I., Sansone M., Breckenridge G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2341.
40. Kim K.-Y., Park W.-L., Chung Y.-S., Shin D.G., Han J.W. // Carbon Lett. 2011. V. 12. P. 31.
41. Kim K.-Y., Park W.-L., Shin D.G., Chung Y.-S., Han J.W. // Pat. KR1020110032942A. South Korea. 2011.
42. Duffy C., Phelan M., Zetterlund P.B., Aldabbagh F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2017. V. 55. P. 1397.
43. Robello D.R., Eldridge T.D., Swanson M.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 4570.
44. Birkinshaw C., Pepper D.C. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 241.
45. Leonard F., Kulkarni R.K., Brandes G., Nelson J., Cameron J.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 259.
46. Ryan B., McCann G. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 217.
47. Chorbadjiev K.G., Novakov P.C. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. P. 1009.
48. Kulkarni R.K., Porter H.J., Leonard F. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 3509.
49. Han M.G., Kim S., Liu S.X. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1243.
50. Birkinshaw C., Pepper D.C. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 241.
51. Polymer Handbook/ Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
52. Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. I. 5. P. 671.
53. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
54. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
55. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. V. 16. P. 5559.
56. Chernikova E.V., Mineeva K.O. // Polym. Science C. 2022. V. 64. № 1. P. 1.
57. 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. № 5. P. 652.
58. Grassie N., McNeill I.C. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 207.
59. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
60. Bekanova M.Z., Neumolotov N.K., Jablanovic A.D., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kudryavtsev Y.V. // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 164. P. 18.

УДК 541.64

СИНТЕЗ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛПИРИДИНА И АЛКИЛДИГАЛОГЕНИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИИ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ CO₂ К ЭПОКСИДАМ

© 2022 г. Л. А. Павлова^a, С. Е. Любимов^{a,*}, Е. Г. Кононова^a,
В. А. Даванков^a, Ю. А. Максимова^{b,c}

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

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

^c Геологический институт Российской академии наук
119017 Москва, Пыжевский пер., 7, Россия

*e-mail: lssp452@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

Получены высокоосновные аниониты путем спонтанной полимеризации 4-винилпиридина при взаимодействии с алкилдибромидами. Продемонстрирована возможность их успешного применения для извлечения хлорокомплексов благородных металлов из кислых водных растворов, а также в реакции присоединения CO₂ к эпоксидам.

DOI: 10.31857/S2308113922700140

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное природопользование подразумевает эффективное расходование природных ресурсов, заключающееся в экономном извлечении исчерпаемых полезных ископаемых, а также включение неисчерпаемых ресурсов в производство продуктов широкого потребления. К исчерпаемым ресурсам относятся благородные металлы, которые применяют в производстве электронного оборудования, катализаторов, медицинских и ювелирных изделий. Однако, например, стоимость платиновых металлов связана с их широкой рассеянностью в природе, а также низким содержанием данных элементов в породе. В связи с этим большое значение имеет эффективное извлечение данных металлов как из природных руд, так и из промышленных отходов. Извлечение металлов из растворов адсорбционными методами является наиболее приемлемым по технико-экономическим показателям. При этом сорбент должен демонстрировать практически количественную экстракционную способность к извлекаемым благородным металлам, а также высокую селективность. В настоящее время известно значительное количество сорбентов благородных металлов [1–3]. Вместе с тем интерес представля-

ет разработка новых сорбентов с целью увеличения их экстракционной способности, селективности и упрощения получения, а также придания им дополнительных возможностей.

Другим важным направлением рационального природопользования предстает использование достаточно большого доступного объема CO₂ для получения продуктов тонкого химического синтеза. Одним из эффективных и удобных путей взаимодействия диоксида углерода является его включение в органические молекулы с формированием циклических карбонатов [4–6]. Для данного процесса не требуется растворитель, здесь CO₂ выступает как реакционная среда и реагент. Следует также отметить, что органические карбонаты широко применяют в качестве присадок к топливу, электролитов для литий-ионных батарей, полярных растворителей, мономеров для получения поликарбонатов и неизоцианатных полиуретанов.

Цель настоящей работы – синтез анионитов на основе 4-винилпиридина и алкилдигалогенидов с различной длиной цепи, их использование в сорбции комплексных солей благородных металлов, а также в реакции присоединения CO₂ к

эпоксидам в качестве гетерогенных катализаторов многократного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе материалами служили ДМСО, 4-винилпиридин (ВП), дибромметан, 1,2-дибромэтан, 1,3-дибромпропан, 1,4-дибромбутан, 1,8-дибромоктан, окись пропилена, 1,2-эпоксипропан, эпихлоргидрин, 2-(бромметил)оксиран, 2-(фторметил)оксиран, 2-(феноксиметил)оксиран – коммерчески доступные соединения фирмы “Sigma-Aldrich”. Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker Avance 400”, ИК-спектры полимеров снимали в таблетках с KBr на ИК-фурье-спектрометре “Bruker Tensor 37”. Концентрацию благородных металлов в растворах определяли на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Agilent 7500c” (“Agilent Technologies”, Япония), как описано в работе [7].

Типичные методики получения анионитов

Синтез ВП-дибромэтана (бС₂Br). К раствору 0.92 г (4.90 ммоль) 1,2-дибромэтана в 1.0 мл ДМСО приливали раствор 1.18 г (11.2 ммоль) ВП в смеси 0.6 мл ДМСО и 0.2 мл воды при комнатной температуре. Гомогенизировали взбалтыванием. Реакционную смесь нагревали в течение 6 ч при температуре 55–60°C, продукт промывали на стеклянном фильтре этиловым спиртом и ацетоном, сушили при 60°C. Выход продукта составил 1.6 г (82% от теоретического) в виде мелкодисперсных частиц. Элементный анализ (бС₂Br): С – 42.50%, Н – 5.09%, N – 5.89%, Br – 41.90%.

Синтез ВП-дихлорпропана (аС₃Cl). К раствору 0.94 г (4.90 ммоль) 1,3-дибромпропана в 1.5 мл ДМСО приливали раствор 1.14 г (10.84 ммоль) ВП в 0.5 мл ДМСО. Гомогенизировали взбалтыванием. После чего через 2 ч образовался твердый продукт без отделения синерезисной жидкости. Реакционную смесь выдерживали в течение 46 ч при комнатной температуре. Полимер промывали на стеклянном фильтре ацетоном, 1 моль/л HCl, водой и ацетоном. Сушили при температуре 60°C. Получили 1.2 г продукта (61% от теоретического выхода) в виде мелкодисперсных частиц. Элементный анализ (аС₃Cl): С – 49.93%, Н – 6.08%, N – 6.61%, Cl – 19.73%.

Синтез ВП-дихлороктана (аС₈Cl). К раствору 1.35 г (5.0 ммоль) 1,8-дибромоктана в 1.36 мл ДМСО приливали раствор 1.14 г (10.84 ммоль) ВП в 1.0 мл ДМСО при комнатной температуре. Гомогенизировали взбалтыванием. Реакционную смесь выдерживали в течение 46 ч при комнатной температуре. Образовался твердый продукт в виде геля, который раздробили. Полученный про-

дукт промывали на стеклянном фильтре ацетоном, затем 1 моль/л HCl и водой. Выход продукта составил 1.6 г (82% от теоретического). Элементный анализ (аС₈Cl): С – 55.81%, Н – 7.20%, N – 5.40%, Cl – 16.85%.

Массовое набухание полученных анионитов

Навеску 0.4 г полимера помещали в пробирку с пористым дном, заливали растворителем и оставляли для набухания на 12 ч. Затем сливали избыток растворителя, межгранульную жидкость удаляли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин. Сорбент быстро переносили из пробирки в заранее взвешенный стеклянный бюкс и сушили до постоянной массы при температуре 105°C. Массовое набухание W_s (мл/г) рассчитывали как объем растворителя, поглощенного навеской сухого полимера. Для каждого сорбента выполняли три повторных измерения. Расчет массового набухания осуществляли по формуле

$$W_s = \frac{(M_s - M_0)}{M_0 \times P_s},$$

где M_s – масса набухшего полимера (г), M_0 – масса высушенного полимера (г), P_s – плотность растворителя (г/мл).

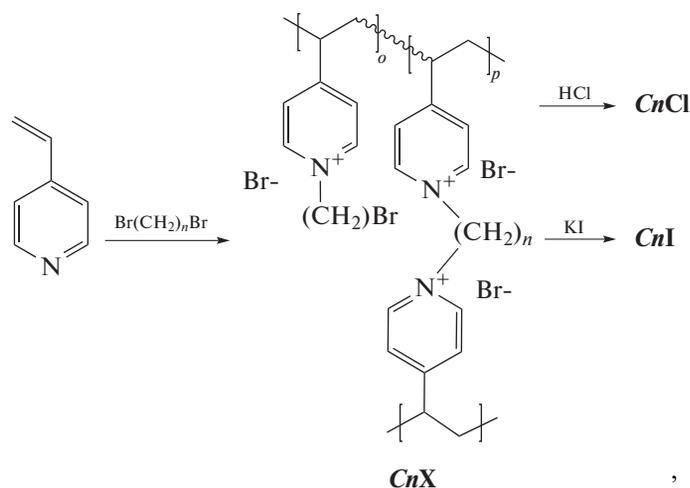
Получение карбонатов из эпоксидов

В автоклав объемом 10 мл помещали 30 мг катализатора и добавляли 6.0 ммоль соответствующего эпоксиды, подавали CO₂ (10 атм) при комнатной температуре и нагревали в термостате. После реакции автоклав охлаждали до температуры 5°C, выпускали CO₂, состав реакционной смеси анализировали при помощи спектроскопии ЯМР [8–10]. В случае рецикла продукт реакции отбирали пипеткой Пастера, субстрат добавляли повторно к катализатору.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе 4-винилпиридина и терминальных алкилендибромидов синтезирован ряд анионитов (табл. 1) с целью определения зависимости сорбционных и каталитических свойств полимеров от длины алкиленовой цепочки, являющейся сшивающим мостиком. В качестве алкилирующих (сшивающих) агентов был использован дибромметан, 1,2-дибромэтан, 1,3-дибромпропан, 1,4-дибромбутан и 1,8-дибромоктан (схема 1).

Известно, что взаимодействие ВП с галоидальными в полярной среде протекает легко даже при умеренных значениях температуры. Одновременно с алкилированием азота пиридинового кольца происходит специфическая спонтанная



где C_n – длина альکیلной цепи, X – анион.

Схема 1.

полимеризация винилпиридиниевого фрагмента [11]. Продуктами являются линейные полимеры, состоящие только из *N*-алкилированных пиридиновых звеньев в случае моногалоидалкил-замещенных алкилирующих агентов [12], и сшитые трехмерные полимеры при использовании бисгалоидалкилов [13]. По мере протекания реакции полимерная цепочка приобретает высокий положительный заряд, что требует применения растворителей (или их смесей), обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, способству-

ющей сольватации и, как следствие, “сохранения” растущего полимера в растворе.

Проведение реакции ВП с алкилдигаломидами в среде ДМСО преимущественно приводило к быстрому выпадению образующихся анионитов. Добавка воды с точки зрения термодинамики улучшает качество растворителя для ионного полимера – высокозаряженного анионита, что позволяет дольше удерживать его в растворе, облегчая протекание полимеризации, и сшивки цепей. Тенденция повышения числа сшивающих

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров ВП с дигалоидалканами

| Обозначение | Сшивающий агент, ммоль | ВП, ммоль | ДМСО + H ₂ O, мл | Вода, об. % | Фактор разбавления*, мл/г | T, °C/t, ч | Выход продукта**, г/% |
|--------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| aC ₈ Cl | C ₈ H ₁₆ Br ₂ , 5.0 | 10.84 | 2.3 | 0 | 1.0 | 20/46 | 1.6/82 |
| бC ₈ Br | C ₈ H ₁₆ Br ₂ , 2.57 | 5.60 | 1.0 + 0.1 | 9 | 1.0 | 60/8 | 1.2/100 |
| aC ₄ Cl | C ₄ H ₈ Br ₂ , 5.0 | 10.84 | 2.0 | 0 | 1.0 | 20/46 | 1.8/87 |
| бC ₄ Br | C ₄ H ₈ Br ₂ , 2.50 | 5.60 | 0.8 + 0.2 | 20 | 1.0 | 50/6 | 1.0/100 |
| aC ₃ Cl | C ₃ H ₆ Br ₂ , 4.90 | 10.84 | 1.96 | 0 | 1.0 | 20/46 | 1.2/61 |
| бC ₃ Br | C ₃ H ₆ Br ₂ , 5.94 | 12.65 | 3.0 + 0.7 | 20 | 1.5 | 50/6 | 2.0/82 |
| бC ₂ Br | C ₂ H ₄ Br ₂ , 4.90 | 11.2 | 1.6 + 0.2 | 11 | 1.0 | 50/6 | 1.6/82 |
| aC ₁ Br | CH ₂ Br ₂ , 5.0 | 10.84 | 1.82 | 0 | 1.0 | 20/46 | 1.5/100 |
| бC ₁ Br | CH ₂ Br ₂ , 2.53 | 5.60 | 1.0 + 0.2 | 17 | 1.3 | +60/6 60/6 | 1.0/90 |

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 а, б – способ получения.

*Отношение объема растворителя к суммарной массе реагентов.

**Рассчитан, исходя из полного расходования дигалоиданида.

Таблица 2. Массовое набухание полученных анионитов

| Обозначение | Массовое набухание, мл/г | |
|--------------------|--------------------------|--------|
| | вода | ацетон |
| aC ₈ Cl | 1.65 | 0.70 |
| бC ₈ Br | 1.02 | 0.36 |
| aC ₄ Cl | 2.40 | 0.93 |
| бC ₄ Br | 1.40 | 0.76 |
| aC ₃ Cl | 3.52 | 2.40 |
| бC ₃ Br | 2.82 | 1.96 |

мостиков между цепями поли-ВП при введении в реакционную систему воды (до 20 об. %) наглядно прослеживается на производных пропана, бутана и октана. Соответственно падает их массовое набухание в воде и органических растворителях (табл. 2).

Конечные продукты (**бC₃Br** и **бC₄Br**) представляют собой гели в виде единого блока в отличие от мелкодисперсных осадков (**aC₃Cl** и **aC₄Cl**), выпадающих из безводной реакционной среды. Для получения в виде геля наиболее гидрофобного производного октана (**aC₈Cl**) ДМСО как растворителя является вполне удовлетворительным. Однако степень сшивки его ниже, чем у производных, полученных в системе ДМСО–вода (**бC₃Br**). Степень сшивки можно сравнивать в ряду близких аналогов по доле ВП-фрагментов,

определенной по данным элементного анализа (*N*, %).

Взаимодействие дибромметана с ВП способствует образованию линейного растворимого *N*-бромметил-поли-4-винилпиридиния в среде безводного ДМСО и с добавками воды. Вероятно, это связано с пространственной сложностью сшивки коротким метиленовым мостиком, а также невыгодностью формирования промежуточного *N*-метиленпиридиниевого дикатиона, содержащего два близко расположенных положительных заряда.

ИК-спектры полимеров с *N*-алкилированным ВП аналогичны и имеют полосы, характерные для связей С–Н, С=N, С=C и скелетных колебаний пиридинового кольца при ~3041, 2950, 1640, 1570, 1510, 1470 см⁻¹, а также полосы деформационных колебаний *n*-замещенного пиридинового кольца при ~850 см⁻¹.

Использование 1,2-дибромэтана только в среде ДМСО–вода позволило иметь сшитую нерастворимую структуру (**бC₂Br**). Получение сшитой высокомолекулярной структуры с остаточными “подвешенными” бромэтиленовыми фрагментами, не участвующими в сшивке цепей ВП, было косвенно подтверждено путем кватернизации *N*-метилпиперидинона этими бромэтильными группами (в 0.8 мл ДМСО при температуре 80°C в течение 4 ч, соотношение 0.3 мл *N*-метилпиперидинона : 0.26 г **бC₂Br**). В ИК-спектре полученного производного прослеживается характерная карбонильная полоса С=О при 1715 см⁻¹. Однако ее интенсивность оказалась весьма низкой, несмотря на высокую экстинкцию группы С=О, что свидетельствует о малом содержании остаточных бромалкильных групп в полимере (рис. 1).

Оценка эффективности сорбции хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au на синтезированных полимерах проведена с применением модельных растворов. Для их приготовления был использован стандартный многокомпонентный раствор благородных металлов для масс-спектрометрии. Первичная оценка сорбционной способности полимеров проводилась в статических условиях из 5 мл раствора с концентрацией металла 25 мкг/л в 0.2 моль/л HCl за 3 ч. Объем равновесно набухшего сорбента составил 150 мкл. Практически количественная степень извлечения из разбавленных солянокислых растворов соединений золота, платины, палладия и осмия в виде хлорокомплексов наблюдалась на всех полимерах (табл. 3). Ir, Ru и Rh находятся в исследуемых растворах в виде смесей акватированных хлорокомплексов. Комплексы Ir и Ru извлекаются умеренно, хуже других извлекаются комплексы Rh.

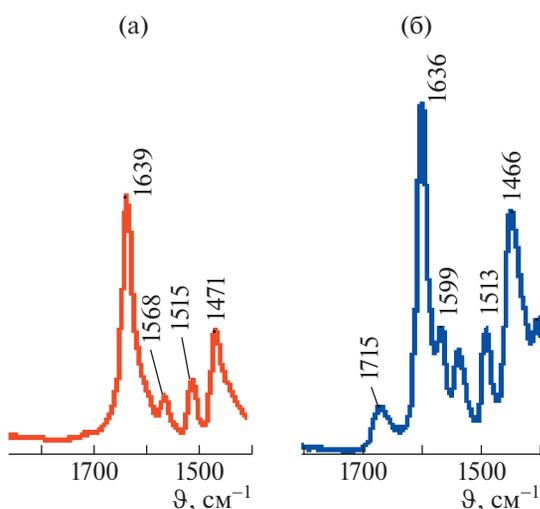


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров немодифицированного (а) и модифицированного *N*-метилпиперидином анионита **бC₂Br** (б).

Таблица 3. Процент извлечения хлорокомплексов благородных металлов на поли-ВП сорбентах из стандартного раствора

| Металл | Степень извлечения из раствора, % | | | | | | |
|--------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | бC ₂ Br | аC ₃ Cl | бC ₃ Br | аC ₄ Cl | бC ₄ Br | аC ₈ Cl | бC ₈ Br |
| Ru | 60 | 67 | 58 | 60 | 45 | 65 | 52 |
| Rh | 22 | 28 | 29 | 24 | 24 | 39 | 26 |
| Pd | 86 | 93 | 98 | 93 | 94 | 99 | 97 |
| Os | 78 | 98 | 95 | 96 | 95 | 98 | 99 |
| Ir | 50 | 57 | 72 | 50 | 62 | 69 | 50 |
| Pt | 88 | 97 | 95 | 97 | 93 | 99 | 96 |
| Au | 92 | 100 | 98 | 100 | 100 | 100 | 97 |

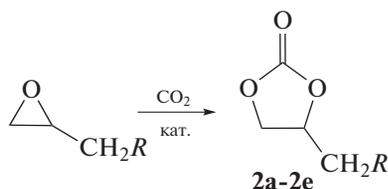
Сорбционные свойства существенно зависят от способа получения сорбента (т.е. условий формирования полимерной сетки). Наиболее рыхлые сетки (с меньшим числом шшивок-мостиков по данным элементного анализа), полученные в ДМСО в отсутствие воды (аC₃Cl, аC₄Cl и аC₈Cl), лучше других извлекают соли рутения. Скорее всего, не участвующие в шшивке алкилбромидные группы, которых в “рыхлых” структурах больше, участвуют в координационном взаимодействии с металлами путем перекрывания с электронными оболочками галогенов; также стоит иметь ввиду π-взаимодействия пиридиновых колец с металлами. Следует отметить, что полимерные сетки, полученные на основе 1,8-дибромоктана, наиболее перспективны.

Сорбция из стандартного раствора в равновесных условиях (20 ч) показывает полное извлечение комплексных ионов палладия, осмия, платины и золота на полимерах на основе ВП и 1,8-дибромоктана (аC₈Cl и бC₈Br). Средство этих сорбентов по отношению к аквахлорокомплексам рутения и иридия практически одинаково (извлечение 60–70%). Извлечение комплексов

родия не превышает 40%. По кинетическим параметрам наиболее перспективны структуры аC₈Cl.

Сшитые полимеры бC₂Br, бC₃Br, бC₄Br, бC₈Br были также протестированы в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к окиси пропилена (схема 2, **1a**) при 105°C за относительно короткий промежуток времени (3 ч) с использованием 30 мг катализатора.

Найдено, что каталитическая активность возрастает при уменьшении длины шшивающего реагента, что может быть обусловлено увеличением количества ионов брома, участвующих в каталитическом процессе, в единице массы полимера, исходя из механизма данного процесса [5]. С учетом известного активирующего эффекта иодид иона на данную реакцию [6] наиболее активные бромиды бC₂Br и бC₃Br были переведены в иодиды путем ионного обмена (схема 1) пропусканием избытка раствора иодида калия через слой полимера в динамическом режиме. Данный прием действительно позволил увеличить активность катализаторов (табл. 4, опыты 5 и 6). Повышение температуры до 130°C дало возможность получить количественную конверсию на полимере бC₂I, причем в данных условиях катализатор обеспечивает 100%-ную конверсию на протяжении шести каталитических циклов, на седьмом цикле конверсия составляет 90%, на восьмом – 81%. Катализатор бC₃I позволяет получить количественную конверсию за 5 ч, на седьмом–четырнадцатом цикле наблюдается конверсия 94–96%, на пятнадцатом цикле – 84%. Причем конверсия уменьшается за счет механических потерь при рециклизации (удаление микрочастиц данных анионитов при отборе субстрата, что можно видеть в результате их седиментации в ЯМР-ампулах анализируемых растворов в CDCl₃ спустя несколько



(R = H, Me, OPh, F, Br, Cl (1a–1e соответственно))

Схема 2.

Таблица 4. Присоединение CO₂ к эпоксидам 1a–1e

| Опыт, № | Катализатор | Эпоксид | T, °C | t, ч | Конверсия, % |
|---------|--------------------|---------|-------|------|--------------|
| 1 | бC ₂ Br | 1a | 105 | 3 | 41 |
| 2 | бC ₃ Br | 1a | 105 | 3 | 35 |
| 3 | бC ₄ Br | 1a | 105 | 3 | 32 |
| 4 | бC ₈ Br | 1a | 105 | 3 | 27 |
| 5 | бC ₂ I | 1a | 105 | 3 | 83 |
| 6 | бC ₃ I | 1a | 105 | 3 | 58 |
| 7 | бC ₂ I | 1a | 130 | 3 | 100 |
| 8 | бC ₃ I | 1a | 130 | 3 | 86 |
| 9 | бC ₃ I | 1a | 130 | 5 | 100 |
| 10 | бC ₂ I | 1б | 130 | 5 | 72 |
| 11 | бC ₃ I | 1б | 130 | 5 | 100 |
| 12 | бC ₂ I | 1в | 130 | 3 | 100 |
| 13 | бC ₃ I | 1в | 130 | 3 | 100 |
| 14 | бC ₂ I | 1г | 130 | 3 | 100 |
| 15 | бC ₃ I | 1г | 130 | 3 | 100 |
| 16 | бC ₂ I | 1д | 130 | 3 | 100 |
| 17 | бC ₃ I | 1д | 130 | 3 | 100 |
| 18 | бC ₂ I | 1e | 130 | 3 | 100 |
| 19 | бC ₃ I | 1e | 130 | 3 | 100 |

часов). Катализаторы бC₂I и бC₃I также показали разницу в активности в случае 1,2-эпоксибутана (схема 2, **1б**), содержащего более электронодонорную этильную группу по сравнению с эпоксидом 1a. Так, анионит бC₂I позволяет добиться количественной конверсии данного эпоксида за 5 ч, полимер бC₃I менее активен. Эпоксиды **1в–1е**, содержащие акцепторные заместители, превращаются на обоих катализаторах в соответствующие карбонаты за 3 ч количественно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд анионитов на основе 4-винилпиридина и алифатических алкилдибромидов. Аниониты использованы в качестве сорбентов для комплексных ионов благородных металлов. Была продемонстрирована высокая сорбция хлорокомплексов Pd, Pt, Os и Au, между тем аквахлорокомплексы Ir, Ru и Rh сорбируются хуже. Приме-

нение анионитов в качестве катализаторов присоединения CO₂ к эпоксидам позволяет их использовать в пятнадцати каталитических циклах с высокой конверсией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (код проекта 20-03-00354А).

Авторы выражают благодарность Центру исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации за проведение ИК-спектрального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miroshnichenko A.A.* // Proc. Eng. 2016. V. 152. P. 8.
2. *Ehrlicha H.V., Buslaeva T.M., Maryutina T.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14. P. 1797.

3. *Petrov G., Zotova I., Nikitina T., Fokina S.* // *Metals*. 2021. V. 11. P. 569.
4. *Dabral S., Schaub T.* // *Adv. Synth. Catal.* 2019. V. 361. P. 223.
5. *Calabrese C., Giacalone F., Aprile C.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 325.
6. *Guo L., Lamb K.J., North M.* // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 77.
7. *Maksimova Y.A., Dubenskiy A.S., Davankov V.A., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Seregina I.F., Bolshov M.A.* // *Monatsh. Chem., Chem. Month.* 2020. V. 151. P. 1291.
8. *Zhou H., Wang G.-X., Zhang W.-Z., Lu X.-B.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 6773.
9. *Carvalho P.A., Comerford J.W., Lamb K.J., North M., Reiss P.S.* // *Adv. Synth. Catal.* 2019. V. 361. P. 345.
10. *Chang H., Li Q., Cui X., Wang H., Qiao C., Bu Z., Lin T.* // *Mol. Catal.* 2018. V. 449. P. 25.
11. *Каргин В.А., Кабанов В.А., Алиев К.В., Разводовский Е.Ф.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 3. С. 604.
12. *Кабанов В.А., Алиев К.В., Каргин В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1968. Т. 10. № 7. С. 1618.
13. *Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А.* // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 2. С. 200.

УДК 541.64

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ПРИВИТЫМИ ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМИ [1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-*b*][1]БЕНЗОТИОФЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2022 г. Е. А. Заборин^а, О. В. Борщев^а, М. С. Скоротецкий^а, В. В. Городов^а,
А. В. Бакиров^а, М. С. Полинская^а, С. Н. Чвалун^а, С. А. Пономаренко^{а,*}

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

*e-mail: ponomarenko@ispm.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Синтезирован ряд новых полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновыми группами путем гидросилилирования полиметилсилоксановых матриц с различным соотношением функциональных метилсилоксановых и нефункциональных диметилсилоксановых фрагментов (1 : 5, 1 : 1 и 1 : 0) реакционноспособным 2-ундецил-7-гексил-[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеном. Полученные гребнеобразные полимеры имели среднечисленную молекулярную массу $(6-43) \times 10^3$ и дисперсностью 1.55–2.79. Исследование термических и термоокислительных свойств показало, что полимер, в котором каждое второе мономерное звено содержит [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновые заместители, имеет наибольшую термоокислительную стабильность (413°C) и наименьший коксовый остаток при 700°C (3%). При этом наименее термостабильным является гребнеобразный полимер с содержанием фрагментов [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена 100% и наибольшей молекулярной массой, для которого 5%-ная потеря массы начинается с 274°C. Изучение фазового поведения синтезированных полимеров методом ДСК показало, что увеличение доли фрагментов [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена в мономерных звеньях и молекулярной массы способствует повышению температуры фазовых переходов и понижению их энтальпии по сравнению с мономером и силоксановым димером [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена. Введение 50 и 100% фрагментов [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена в силоксановую полимерную цепь приводит к образованию жидкокристаллических мезофаз с теплотой переходов, характерной для смектиков, что подтверждается результатами поляризационно-микроскопических и рентгенофазовых исследований. Получены значения межслоевого расстояния в смектической мезофазе для полимеров с варьируемым содержанием фрагментов [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена и изучено их фазовое поведение. Установлено влияние молекулярной массы на упаковку [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена и построены модели взаимопроникновения боковых заместителей синтезированных полимеров.

DOI: 10.31857/S2308113922700164

ВВЕДЕНИЕ

Органические и полимерные полупроводники являются актуальным предметом исследований преимущественно благодаря своим уникальным электрическим и оптическим свойствам, сочетающимся с хорошей растворимостью в органических растворителях, гибкостью устройств на их основе и низкой стоимостью технологии их получения [1]. Органические полупроводники применяются в органических полевых транзисторах, органических светодиодах, биосенсорах, органических солнечных батареях и т.д. [2–4]. Исследования органических полупроводников продолжают как в области синтеза новых материалов, так и в плане совершенствования технологии изготовления различных устройств на их основе.

[1]Бензотиено[3,2-*b*] [1]бензотиофен (ВТВТ) и его производные – одни из наиболее эффектив-

ных органических полупроводников, используемых в органических полевых транзисторах [5, 6]. Различные производные ВТВТ находят применение в качестве функциональных материалов в разнообразных устройствах органической электроники: от органических полевых транзисторов [7–9] до фототранзисторов [10], а также в качестве нефуллеренового акцептора в органических солнечных батареях [11, 12]. Исследовано влияние количества атомов углерода (чет-нечетный эффект) в алкил- и алкоксизамещенных ВТВТ на упаковку надмолекулярных структур, термические и электрические свойства органических полупроводников на их основе [13]. Разницу между физико-химическими свойствами моно- и ди-замещенных алкилпроизводных ВТВТ изучали в работах [14, 15]. Органические полевые транзисторы из асимметричных алкил-нафтилпроиз-

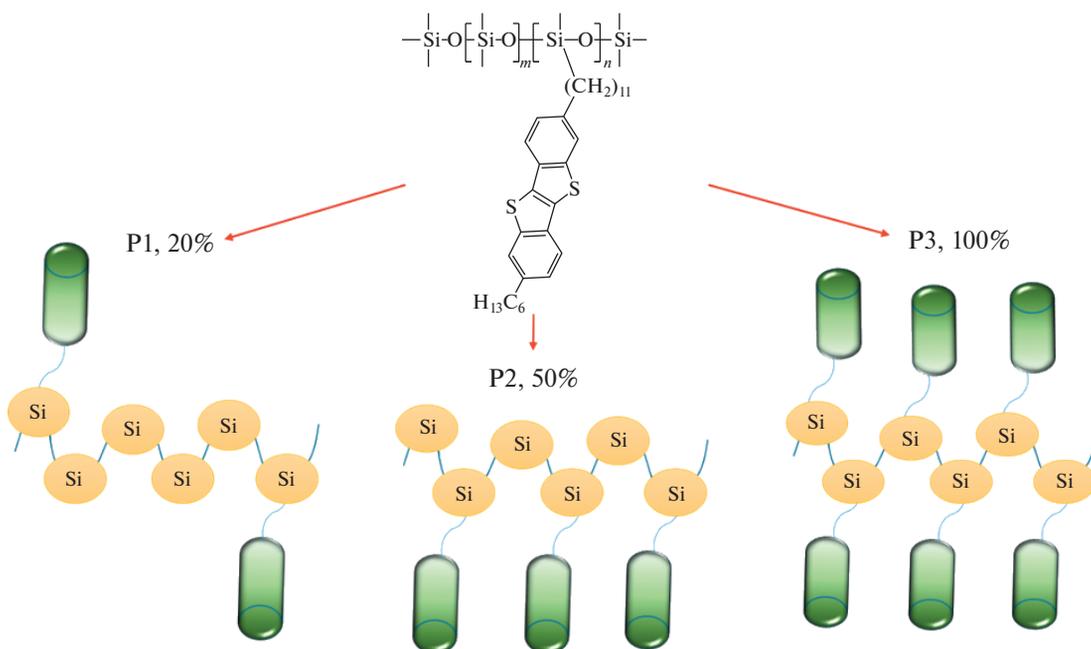
водных ВТВТ демонстрируют хорошие электрические свойства [16]. Тонкие пленки на основе несимметричного децилфенил ВТВТ показали хорошую растворимость и высокую дырочную подвижность – до $1.3 \text{ см}^2/\text{В с}$ [17].

Однако на сегодняшний день недостаточно внимания уделяется полимерным материалам, содержащим сопряженные фрагменты ВТВТ. В основном оно сконцентрировано на молекулах, в которых сопряженный фрагмент расположен в основной цепи полимера. По реакции металлоорганического синтеза в условиях Сузуки синтезированы сополимеры, содержащие фрагменты ВТВТ, 9,9-диэтилфлуорена и 4,7-дитиофен-2-ил-бензо(3,1,2)тиадиазола в различном соотношении [18]. Изучение их оптических, электрохимических и фотовольтаических свойств показало, что даже сравнительно небольшое количество фрагментов ВТВТ в структуре макромолекул приводит к повышению эффективности солнечных батарей на их основе. Органические полевые транзисторы на основе сополимеров ВТВТ с арилдиимидами продемонстрировали высокую подвижность носителей зарядов для ряда перилдиимидных полимеров, что подтверждает эффективность введения фрагментов ВТВТ в полимерную цепь с целью повышения эффективности электронных устройств на их основе [19]. Исследования органических полевых транзисторов из сополимера ВТВТ, тиофена, и дикетопиррола по-

казали, что с увеличением количества фрагментов ВТВТ в полимерной цепи возрастает дырочная подвижность до $2.47 \text{ см}^2/\text{В с}$ [20]. Там же показано, что увеличение количества ВТВТ фрагментов существенно не влияет на оптические свойства полученных из таких полимеров пленок и растворов.

Кремнийорганические производные ВТВТ в настоящее время известны только в виде силоксановых димеров [21]. Это новые материалы для органической электроники, которые совмещают в себе помимо большой дырочной подвижности носителей зарядов, высокую термостабильность, стабильность на воздухе и отличную растворимость в обычных органических растворителях [22]. Уникальность строения таких соединений заключается в сочетании в структуре молекулы фрагментов ВТВТ, обладающих хорошими полупроводниковыми свойствами, и гибких алкильных спейсеров, значительно улучшающих растворимость. Наличие силоксановых фрагментов позволяет получать самособирающиеся монослойные органические полевые транзисторы, которые находят свое применение в качестве хемосенсоров токсичных газов [23].

В настоящей работе представлены данные о синтезе и свойствах новых полисилоксанов, модифицированных диалкилпроизводными ВТВТ, химическая формула и схематическая структура которых приведены ниже.



В качестве полимерной матрицы использовали полисилоксаны, содержащие различное количество функциональных гидросилильных фрагментов, к которым по реакции гидросилилирования присоединяли 2-ундецил-11-ен-7-гексил[1]бензотиено[3,2-

b][1]бензотиофеновые фрагменты. Полученные полимеры исследованы методами термогравиметрического и дифференциально-калориметрического анализа. Их фазовое поведение изучено методом поляризационно-оптической микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методом гель-проникающей хроматографии проводили на хроматографической системе “Shimadzu” с рефрактометром RID10AVP, диодной матрицей SPD-M10AVP, колонки длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300 × 7.8 мм) (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом the Phenogel (“Phenomenex”, США), размер пор 500 Å, температура термостатирования 40 ± 0.1°C, элюент ТГФ; использовали систему, состоящую из насоса высокого давления СТАЙЕР серия 2 (“Аквилон”, Россия), рефрактометрического детектора “SmartlineRI 2300” (“Кнауер”, Германия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (“Кнауер”, Германия). Температура термостатирования 40 ± 0.1°C, элюент ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин, колонки длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300 × 7.8 мм), заполненной сорбентом Phenogel (“Phenomenex”, США), размер частиц 5 мкм, размер пор 10⁴ Å. Результаты анализа обрабатывали с помощью программы МультиХром 1.6 ГПХ (“Амперсенд”, Россия) с использованием полистирольных стандартов. Для препаративного разделения ГПХ использовали систему “Shimadzu” с рефрактометром RID10A, диодной матрицей SPD-M20A, колонки размером 300 × 21.2 мм) (“Phenomenex”, США), заполненной сорбентом the Phenogel (“Phenomenex”, США), размер пор 10⁴ Å, температура термостатирования 40 ± 0.1°C, элюент ТГФ.

Анализ термических свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии осуществляли на устройстве “Mettler Toledo DSC30” (США) в потоке азота с расходом 50 мл/мин со сканирующей скоростью 20 град/мин в температурном диапазоне –150...+270°C. Термогравиметрический анализ проводили на устройстве “Mettler Toledo TG50” (США) в потоках воздуха и азота с расходом 200 мл/мин.

Мало- и большеугловую дифракцию выполняли на установке “S3-Micropix”, изготовленной фирмой “Necus” (CuK_α-излучение, λ = 1.542 Å). Использовали детектор “Dectris Pilatus 100K” и линейный PSD детектор для больших углов, высокое напряжение на источнике Xenocs Genix трубке и ток составляли 50 кВ и 1 мА соответственно. Для формирования рентгеновского пучка применяли рентгеновскую оптику Fox 3D, диаметр формирующих щелей в коллиматоре Кратки 0.1 и 0.2 мм соответственно. Диапазон измерения углов дифракции 0.05–19.0 нм⁻¹. Температуру образца в термостатируемой приставке варьировали от комнатной до 300°C с точностью 1°C. Экспозиция составляла 3000 с, калибровку выполняли по стандарту бегената серебра. Спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” (США) на частоте 250 МГц, используя сигнал хлороформа 7.25 м.д. как внутренний стандарт. Фазовое поведение изучали с помощью поляризирующего оптического микроскопа “Carl Zeiss Axioscop A40Pol” (Германия).

Методика синтеза исходных полидиметилметилгидросилоксанов (ПМС), содержащих 20% (ПМС20) и 50% (ПМС50) групп Si–H, описана ранее [24]. В качестве полиметилгидросилоксана (ПМС100), содержащего гидридсилильную функцию в каждом звене, использовали коммерчески доступный продукт марки “Пента-804” (Россия). [1]Бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)-гексанон (2) получали по методике, опубликованной ранее [16]. 10,11-Дибром-1-(7-гексил [1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундеканон (4) синтезировали по реакции ацилирования Фриделя–Крафтса по методике [21].

2-гексил-[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофен (3) получали по реакции Кижнера–Вольфа. В 1 л двугорлую колбу помещали 1.57 г (4.63 ммоль), соединения 2, 0.94 г (16.7 ммоль) КОН, 3.6 мл гидрата гидрата 80%, 200 мл этиленгликоля. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 5 ч, контролируя реакцию методом тонкослойной хроматографии с толуолом в качестве элюента. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали из водной фазы диэтиловым эфиром. Органическую фазу концентрировали на роторном испарителе и сушили от остатков органических растворителей на масляном насосе. Полученное соединение очищали методом колоночной хроматографии с циклогексаном в качестве элюента. После очистки и сушки выход продукта составил 1.26 г (84%).

2-гексил-7-ундецил[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофен (5) получали восстановлением соединения 4 с использованием LiAlH₄ в качестве восстановляющего агента. В двугорлую колбу объемом 250 мл, содержащую 1 г (1.53 ммоль) соединения 4, приливали 80 мл сухого диэтилового эфира, добавляли 0.9 г (23.7 ммоль) LiAlH₄, затем аккуратно вводили 0.4 г (3 ммоль) безводного AlCl₃. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 40 ч, контролируя степень прохождения реакции методом ТСХ в толуоле. После окончания реакции реакционную смесь аккуратно гасили дистиллированной водой, предварительно охладив колбу и поставив ее в ледяную баню. Затем экстрагировали из водной фазы диэтиловым эфиром. Органическую фазу концентрировали на роторном испарителе и сушили от остатков органических растворителей на масляном насосе. Полученное соединение очищали методом колоночной хроматографии, используя в качестве элюента сначала толуол, а затем циклогексан. После всех этапов очистки выход продукта составил 290 мг (40%).

Синтез полимера P1. Реакция гидросилилирования

В колбу в инертной атмосфере помещали раствор кремнийорганического полимера ПМС20 (148 мг) в 10 мл сухого толуола, реакционную смесь нагревали до 90°C, затем прикапывали раствор соединения 5 (220 мг, 0.46 ммоль) в 10 мл су-

хого толуола и 25 мкл катализатора Карстеда. После 13 ч перемешивания при 90°C реакционную смесь пропускали через слой силикагеля в толуоле. Затем смесь концентрировали на роторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученный полимер P1 очищали на препаративном хроматографе. После очистки и сушки выход продукта составил 102 мг (35%). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.09 (м, 52H), 0.49 (м, 3H), 0.89 (с, 4H), 1.31 (д, 26 H, $J = 18.34$ Гц), 1.68 (м, 5H), 2.74 (м, 4H), 7.23 (м, 2H), 7.72 (м, 4H).

Синтез полимера P2

Синтез осуществляли по методике, описанной для полимера P1 при взаимодействии кремнийорганического полимера ПМС50 (80 мг), соединения 5 (270 мг, 0.56 ммоль) и 25 мкл катализатора Карстеда в 90 мл сухого толуола. Реакцию проводили в течение 3 ч. Полученный полимер P2 очищали на препаративном ГПХ. После очистки и сушки выход продукта составил 59 мг (15%). ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.05 (м, 20H), 0.49 (м, 3H), 0.86 (с, 4H), 1.25 (д, 24H, $J = 10.99$ Гц), 1.67 (м, 4H), 2.68 (м, 4H), 7.14 (м, 2H), 7.64 (м, 4H).

Синтез полимера P3

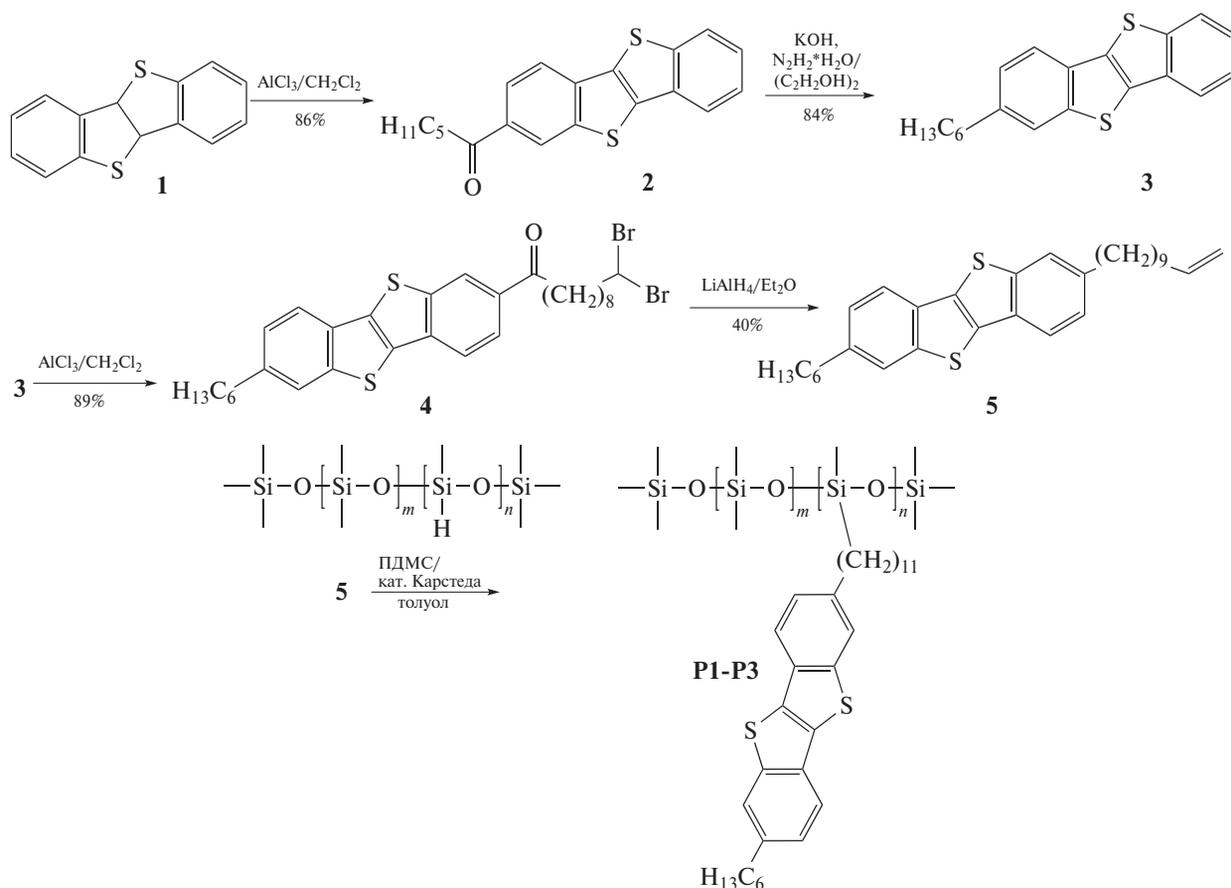
Полимер P3 синтезировали аналогично полимеру P1 при взаимодействии кремнийорганического полимера ПМС100 (31 мг), соединения 5

(260 мг, 0.55 ммоль) и 25 мкл катализатора Карстеда в 20 мл сухого толуола в течение 2 ч. Полученный полимер P3 фракционировали на препаративном ГПХ, после чего выделяли 26 мг P3a (выход 11%) и 40 мг P3b (выход 17%). P3a: ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.06 (м, 10H), 0.5 (м, 2H), 0.84 (с, 10H), 1.24 (с, 34H), 1.56 (с, 10H), 2.6 (м, 4H), 7.01 (с, 2H), 7.54 (м, 4H). P3b: ЯМР ^1H (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.06 (м, 6H), 0.48 (м, 2H), 0.84 (с, 4H), 1.24 (с, 22H), 1.59 (с, 6H), 2.62 (м, 4H), 7.08 (с, 2H), 7.57 (м, 4H).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения влияния доли привитых фрагментов ВТВТ на фазовое поведение и свойства целевых макромолекул в работе использовали кремнийорганические сополимеры с содержанием реакционноспособных групп Si-H 20 и 50% (ПМС20 и ПМС50 соответственно). В качестве полимера, содержащего гидридсилильную функцию в каждом звене (100%), был выбран полиметилсилоксан ПМС100.

Основной реакцией для синтеза новых полисилоксанов, модифицированных диалкилпроизводными ВТВТ, была выбрана реакция гидросилилирования между ПМС и несимметричным диалкилпроизводным ВТВТ (5), содержащим концевую двойную связь на ундециленовой группе.



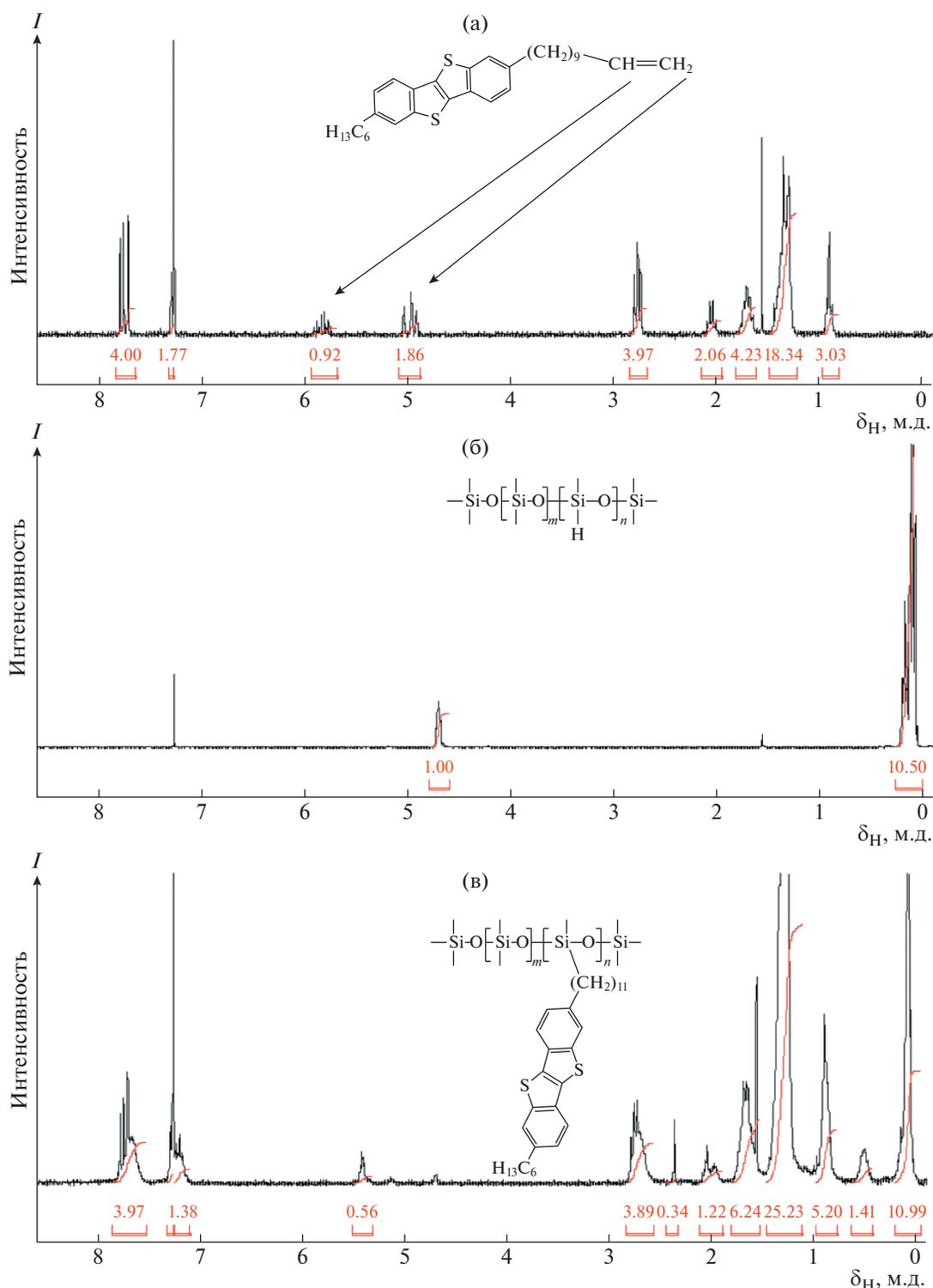


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H соединения 5 (а), сополимера ПМС50 (б), реакционной смеси при получении сополимера P2 (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Такой выбор был обусловлен доступностью реагентов и возможностью относительно легкого контроля за протеканием реакции методом спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов от фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (характерные

мультиплеты при 4.96 и 5.8 м.д.) и Si–H (мультиплет при 4.7 м.д.) (рис. 1).

Синтез 2-гексил-(7-ундец-10-ен-1-ил) [1]бензотиено[3,2-б] [1]бензотиофена (5) состоит из четырех стадий, сочетающих в себе последователь-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров P1–P3

| Полимер | $M_n \times 10^{-3}$ | $M_w \times 10^{-3}$ | Дисперсность D |
|---------|----------------------|----------------------|------------------|
| P1 | 12.3 | 33.6 | 2.73 |
| P2 | 21.1 | 42.2 | 2.00 |
| P3a | 43.1 | 120.0 | 2.79 |
| P3b | 6.0 | 9.3 | 1.55 |

ное присоединение хлорангидридов в положении 2 и 7 ВТВТ (**1**) по методике ацилирования Фриделя–Крафтса и дальнейшее восстановление полученных кетонов.

На первом этапе ВТВТ ацилировали гексаноил хлоридом по методике [16], получая 1]бензотиено[3,2-*b*] [1]бензотиен-2-ил)-гексанон (**2**) с выходом 86%. Это соединение восстанавливали по реакции Кижнера–Вольфа с использованием гидразин гидрата в присутствии гидроксида калия в этиленгликоле до алкильного производного ВТВТ (**3**) с выходом 84%. Преимуществами предложенного метода получения соединения **3** по сравнению с описанным ранее методом восстановления соединения **2** боргидридом натрия являются более высокие скорость и выход реакции. Соединение **3** вводили в реакцию ацилирования с 10,11-дибромундеканойл хлоридом в качестве ацилирующего агента. Полученный с выходом 89% кетон **4** восстанавливали LiAlH_4 в диэтиловом эфире [25]. Следует отметить, что в последней реакции одновременно с восстановлением кетогруппы происходит снятие дибромидной защиты с образованием целевого несимметричного диал-

килпроизводного ВТВТ (**5**), содержащего концевую двойную связь. Ранее описанный синтез соединения **5** включал последовательное восстановление соединения **3** боргидридом натрия с последующим снятием дибромидной защиты металлическим цинком с суммарным выходом 69% [21]. Попытка восстановить кетон **4** в условиях реакции Кижнера–Вольфа, не увенчалась успехом ввиду образования множества побочных продуктов.

Соединение **5** вводили в реакцию гидросилилирования с различными ПМС в присутствии катализатора Карстеда в безводном толуоле при 90°C. Через 2 ч протекания реакции на спектре ЯМР ^1H пробы, отобранной из реакционной смеси, отсутствовали сигналы протонов концевой двойной связи и сигнал протона при кремнии Si–H, что указывает на полное исчерпание реакционноспособных групп. По данным ГПХ-анализа, в реакционной смеси осталось небольшое количество непрореагировавшего производного ВТВТ, что обусловлено перегруппировкой кратной связи ундецильного фрагмента из положения 10 углеродной цепи в положение 9, характеризующаяся сигналом при 5.4 м.д. на спектре ЯМР ^1H [26]. В связи с этим все полученные полимеры очищали от побочного продукта методом препаративной ГПХ. При этом полимер P3 был фракционирован на две фракции – высоко- и низкомолекулярную P3a и P3b. Анализ полученных полимеров методом аналитической ГПХ с использованием полистирольных стандартов показал, что их среднечисленные молекулярные массы M_n варьировались в интервале $(6.0–43.1) \times 10^3$, а дисперсность – от 1.55 до 2.79 (табл. 1).

По результатам ТГА установлено, что все синтезированные полимеры имеют высокую термическую и термоокислительную стабильность:

Таблица 2. Термические свойства и фазовые характеристики полимеров P1–P3

| Полимер | Потеря 5% массы в потоке газа, °C | | Температура фазовых переходов (°C)/энтальпии (Дж/г) | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|------|---|----------------|-------------------|
| | воздух | азот | первое нагревание | охлаждение | второе нагревание |
| P1 | 348 | 390 | 50/12, 110/5 | – | 52/18, 110/6 |
| P2 | 343 | 413 | 95/24, 156/11 | 153/11, 84/10 | 95/10, 156/11 |
| P3a | 279 | 274 | 90/12, 120/5, 201/10 | 198/10, 109/9 | 118/8, 201/10 |
| P3b | 325 | 404 | 100/14, 122/8, 195/12 | 193/10, 108/11 | 118/11, 193/10 |
| 5 | 296 | 297 | 79/79, 113/16 | 111/15, 52/48 | 70/51, 113/16 |
| O(Si-Und-VTBT-Hex) ₂ [21] | 316 | 423 | 83/35, 144/18 | 141/17, 76/32 | 81/29, 144/17 |

Примечание. Для полимера P1 значения $T_g = -128$ и -96°C , $\Delta c_p = 0.219$ и 0.127 Дж/(г град) при первом и втором нагревании соответственно.

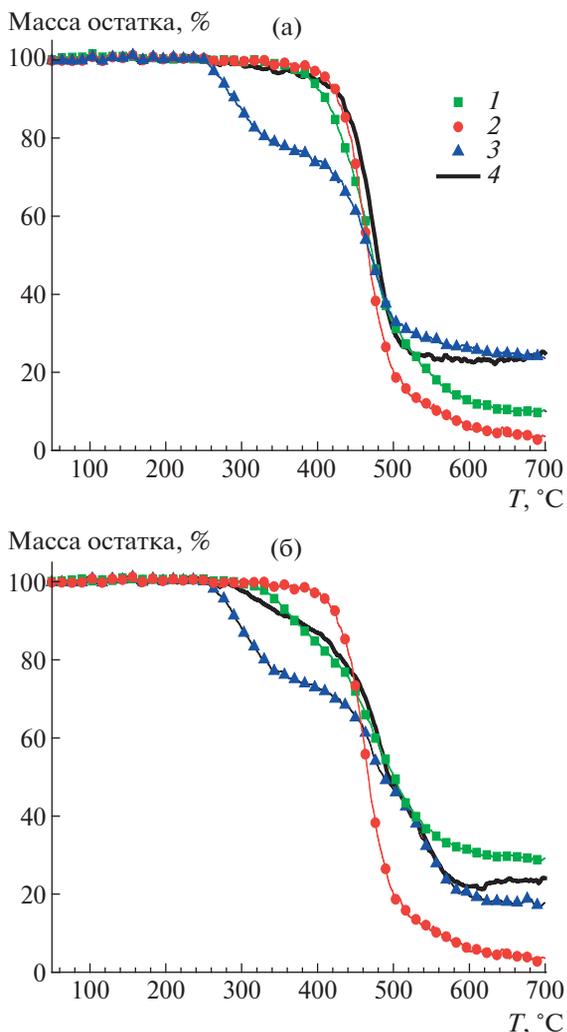


Рис. 2. Кривые ТГА полимеров P1 (1), P2 (2), P3a (3) и P3b (4) при нагревании в атмосфере азота (а) и воздуха (б).

5%-ная потеря массы у полимеров P1, P2 и P3b начинается при температурах выше 390°C в атмосфере азота и 325°C на воздухе (табл. 2). При этом наименее термостабильным оказался полимер P3a с наибольшей молекулярной массой: для него 5%-ная потеря массы начинается с 274°C в обеих средах (рис. 2). Максимальный коксовый остаток (24% при 700°C) в атмосфере азота наблюдается для полимеров P3a и P3b с ВТВТ-заместителями в каждом мономерном звене, т.е. с наибольшим содержанием полиароматических фрагментов. На воздухе величина коксового остатка при 700°C уменьшается в ряду P1–P3b–P3a–P2 (29, 24, 17 и 3%). Интересно отметить, что полимер P2, в котором каждое второе мономерное звено содержит ВТВТ-заместители, имеет наибольшую термоокислительную стабильность (413°C) и при этом наименьший коксовый остаток при 700°C (3%).

На кривых ДСК полимера P1 при первом и втором нагревании видны перегибы базовой линии в области –128 и –96°C соответственно, отвечающие за расстекловывание силоксановых фрагментов основной полимерной цепи (рис. 3) [27]. Кроме этого, присутствуют широкие эндотермические пики с максимумами в области 50 и 110°C, с теплотой плавления 12–18 и 6 Дж/г соответственно. Поляризационно-оптическая микроскопия показала, что в скрещенных поляроидах для полимера P1 при комнатной температуре наблюдается двулучепреломление, интенсивность которого при нагревании постепенно понижается, а выше 120°C полностью исчезает (рис. 4). При этом никаких характерных текстур выявлено не было. Полученные данные свидетельствуют о том, что полимер P1, имеющий наименьшее содержание жестких ароматических фрагментов ВТВТ (20%, т.е. в среднем каждое пятое мономер-

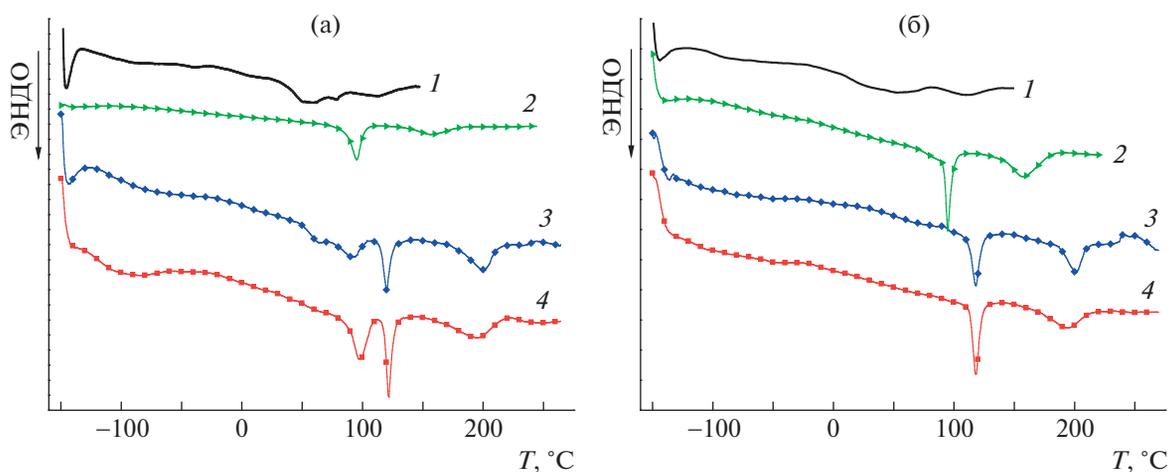


Рис. 3. Кривые ДСК после первого (а) и второго (б) нагревания полимеров P1 (1), P2 (2), P3a (3) и P3b (4).

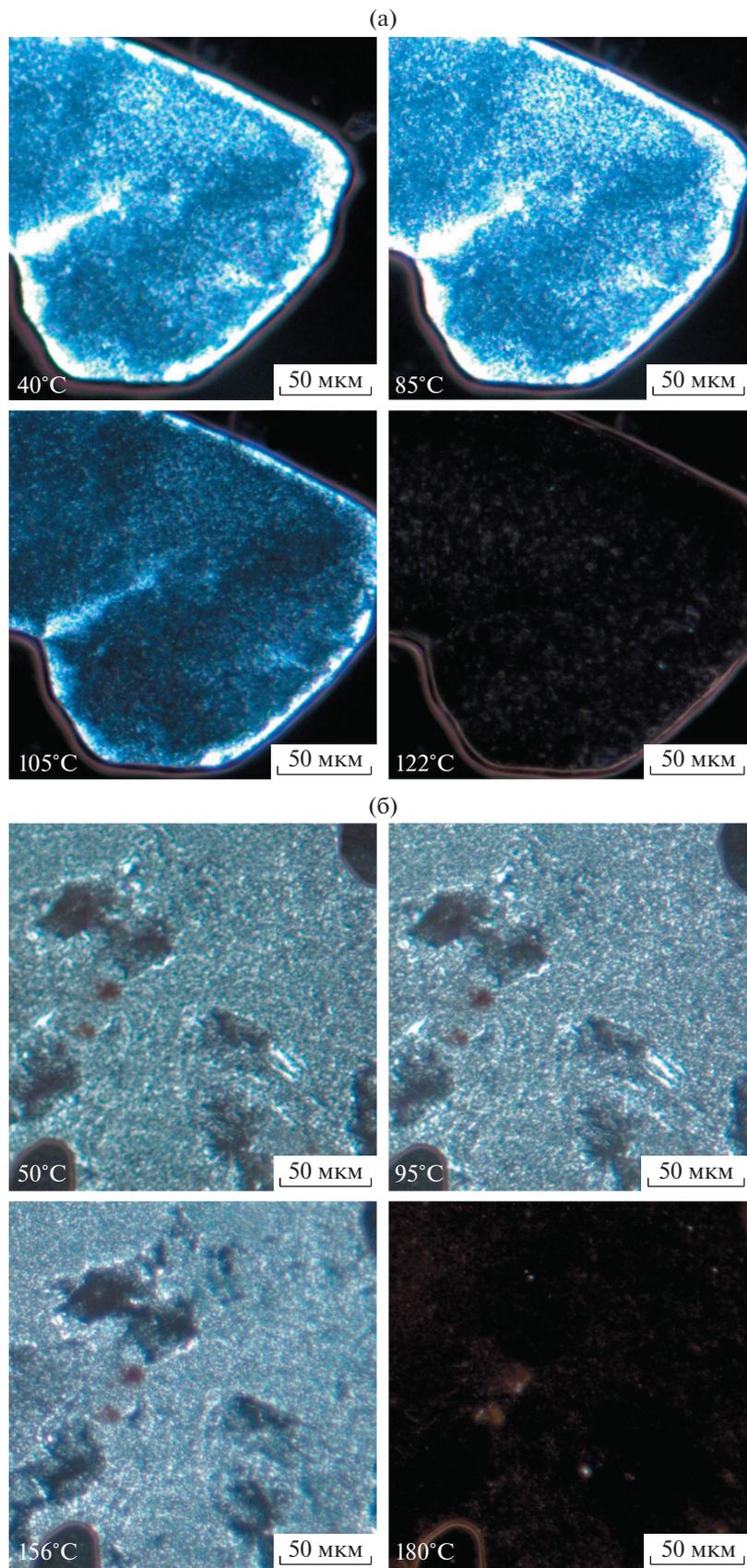


Рис. 4. Поляризационно-оптические микрофотографии полимеров P1 (а) и P2 (б) в скрещенных поляроидах при нагревании.

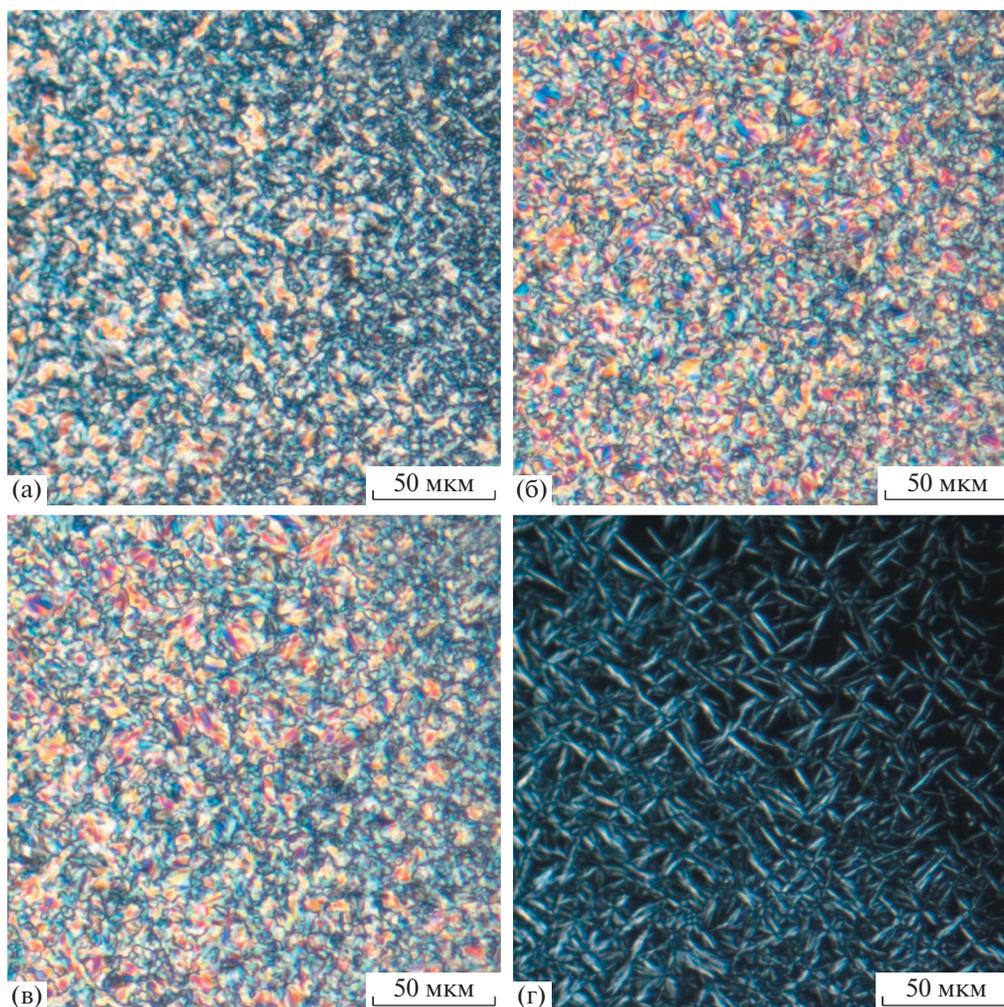


Рис. 5. Поляризационно-оптические микрофотографии полимера P3a в скрещенных поляроидах при нагревании (а–в) и охлаждении из изотропного расплава (г). $T = 50$ (а), 130 (б), 205 (в) и 220°C (г).

ное звено), в области от -96 до $+120^\circ\text{C}$ находится в ЖК-состоянии, обусловленном взаимодействием ВТВТ-фрагментов.

На кривых ДСК полимера P2 перегибы базовой линии, отвечающей за стеклование полимерной цепи, отсутствуют. При этом проявляются по два экзотермических пика как при первом и втором нагревании, так и при охлаждении. По сравнению с полимером P1 первый экзотермический пик с максимумом при температуре 95°C достаточно узкий, с теплотой 24 и 10 Дж/г при первом и втором нагревании соответственно. Второй экзотермический пик с максимумом при 156°C и теплотой плавления 11 Дж/г воспроизводится как при первом, так и при втором нагревании. При охлаждении видны два эндотермических пика при температурах 153 и 84°C , с теплотой 11 и 10 Дж/г. Таким образом, метод ДСК показал наличие двух

обратимых фазовых переходов в области 95 и 156°C с теплотой, характерной для смектических ЖК-мезофаз.

С помощью поляризационно-оптической микроскопии установлено, что в скрещенных поляроидах образца полимера P2 при комнатной температуре наблюдается двулучепреломление, интенсивность которого повышается в области 156°C и исчезает выше 180°C (рис. 4). При этом никаких характерных текстур выявлено не было. Полученные данные свидетельствуют о том, что для полимера P2, содержащего 50% мономерных звеньев с ВТВТ-фрагментами, проявляются две энантиотропные ЖК-мезофазы (предположительно смектические), переходящие выше 180°C в изотропный расплав.

Полимер P3 был разделен на две фракции с различными молекулярными массами: P3a – вы-

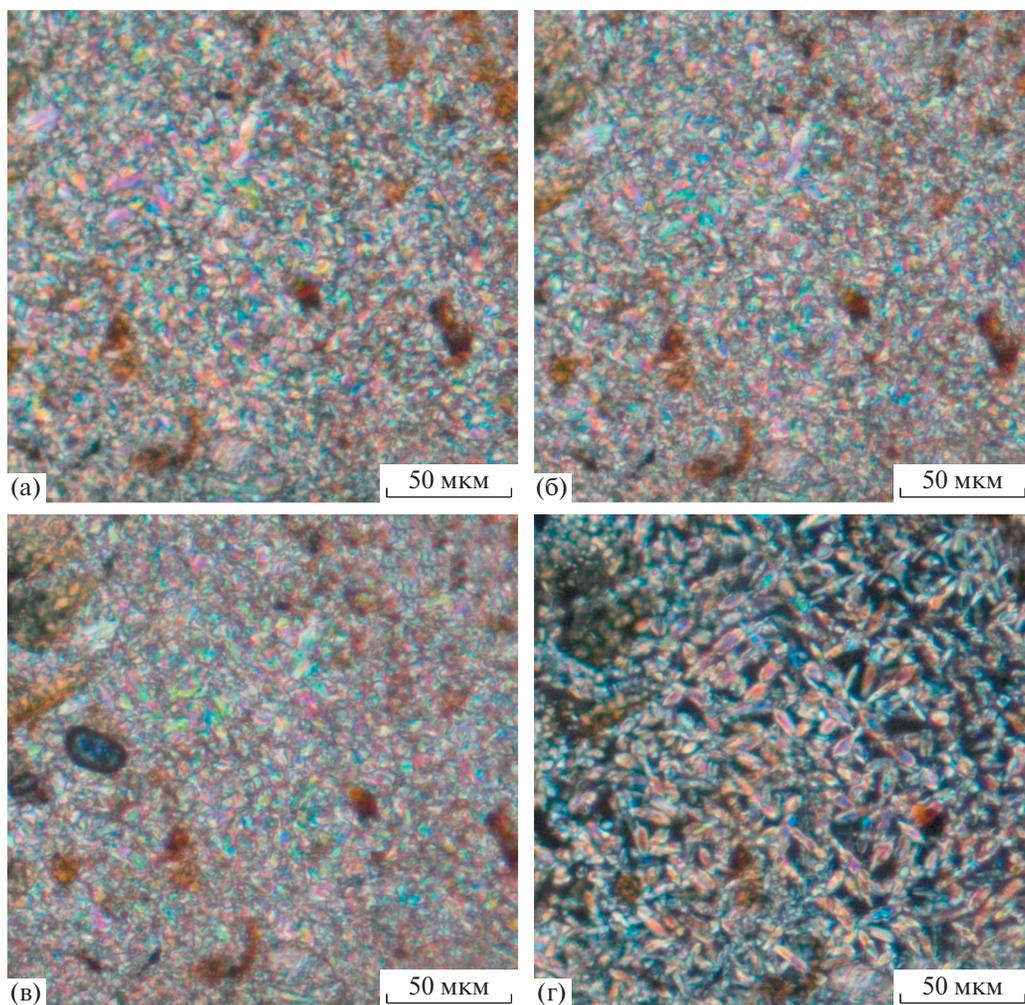


Рис. 6. Поляризационно-оптические микрофотографии полимера P3b в скрещенных поляроидах при нагревании (а–в) и охлаждении из изотропного расплава (г). $T = 50$ (а), 110 (б), 150 (в) и 205°C (г).

сокомолекулярный и P3b – низкомолекулярный. При сравнении ДСК-кривых обеих фракций было обнаружено, что они имеют похожее фазовое поведение: на кривых второго нагревания проявляются по два экзотермических пика в области 118 и 201°C (193°C для P3b) с теплотой плавления 8 (11 для P3b) и 10 Дж/г. Оба этих фазовых перехода наблюдаются и на кривых охлаждения, что свидетельствует об их обратимости. На кривых первого нагревания дополнительно проявляются более низкотемпературные широкие эндотермические пики с максимумами при 90 и 100°C , с теплотой 12 и 14 Дж/г для P3a и P3b соответственно. Такая теплота характерна для смектических мезофаз.

На поляризационно-оптических микрофотографиях образцов полимера P3a видна шликер-текстура, которая несколько меняет интенсивность

окраски при нагревании (рис. 5). При охлаждении из изотропного расплава при температуре ниже 220°C появляются “батончики”, характерные для смектической мезофазы. Для полимера P3b при нагревании наблюдается разрушенная веерная текстура, а при охлаждении ниже 205°C появляются “батончики”, которые постепенно превращаются в разрушенную веерную текстуру (рис. 6). Следует отметить, что как шликер, так и разрушенная веерная текстура характерны для наклонной смектической С мезофазы [28]. Однако без рентгенофазового исследования нельзя однозначно отнести наблюдаемые фазовые переходы к тем или иным мезофазам.

По результатам анализа кривых ДСК второго нагревания можно выявить зависимость между количеством введенных в полимерную цепь фрагментов ВТВТ и температурами фазовых пе-

реходов полученных сополимеров. У исходного несимметричного диалкилпроизводного ВТВТ (5) на кривой ДСК два экзотермических пика в области 70 и 113°C с теплотой плавления 51 и 16 Дж/г соответственно (табл. 2) [21]. При переходе к силоксановому димеру $O(Si-Und-ВТВТ-Нех)_2$, состоящему из двух фрагментов ВТВТ, соединенных ундецильными спейсерами с центральным тетраметилдисилоксановым фрагментом, фазовое поведение изменяется: температура обоих фазовых переходов повышается (81 и 144°C), при этом теплота плавления первого пика понижается до 29 Дж/г, а второго – немного возрастает (до 17 Дж/г). Такие изменения можно объяснить увеличением массы молекул более чем в два раза при переходе от мономера ВТВТ (5) к димеру $O(Si-Und-ВТВТ-Нех)_2$, а также появлением в структуре димера объемного тетраметилдисилоксанового фрагмента, затрудняющего кристаллизацию. При переходе к сополимеру Р2, содержащему 50% мономерных звеньев с ВТВТ-фрагментами, тенденция роста температуры обоих фазовых переходов сохраняется (95 и 156°C), и происходит незначительное понижение энтальпии до 10 и 11 Дж/г соответственно. При переходе к полимерам Р3 с содержанием ВТВТ-фрагментов в мономерных звеньях 100% происходит дальнейшее повышение температур обоих фазовых переходов: до 118 и 193°C для низкомолекулярной фракции Р3б, а также 118 и 201°C для высокомолекулярной фракции Р3а. При этом энтальпии указанных фазовых переходов изменяются незначительно: 11 и 10 Дж/г для Р3б, 8 и 10 Дж/г для Р3а. Таким образом, в ряду мономер ВТВТ (5), димер $O(Si-Und-ВТВТ-Нех)_2$, Р2 и Р3 температура обоих фазовых переходов повышается с ростом количества фрагментов ВТВТ. Следует отметить, что на температуру первого фазового перехода в основном влияет доля фрагментов ВТВТ, а на температуру второго – молекулярная масса макромолекулы, что подтверждается при сравнении температур полимеров Р3а и Р3б. Введение силоксановых фрагментов в структуру макромолекулы снижает теплоту обоих фазовых переходов в ряду: $5 > O(Si-Und-ВТВТ-Нех)_2 > Р2 \approx Р3а \approx Р3б$.

Полимер Р1 выпадает из ряда сравнения ввиду слишком большого содержания силоксановых фрагментов (80%): для него пики обоих фазовых переходов очень широкие (несколько десятков градусов), а их средние температуры существенно ниже, чем у мономера 5. Таким образом, введение 20% групп ВТВТ несущественно меняет свойства исходного ПМС, что подтверждается проявлением на кривых ДСК низких температур стеклования, характерных для полисилоксанов. Однако при введении 50 и 100% ВТВТ-фрагментов в мономерные звенья сополимеров Р2 и Р3 проявля-

ются ярко выраженные пики фазовых переходов, характерные для ВТВТ-производных [5], возрастают температуры плавления, появляются жидкокристаллические мезофазы с текстурами и теплотами плавления, характерными для смектических мезофаз.

Для определения структуры и фазового поведения синтезированных полимеров был выполнен рентгеноструктурный анализ в малых и больших углах с варьированием температуры образца. Известно, что диалкилзамещенные производные ВТВТ (C_n -ВТВТ- C_m) склонны к кристаллизации в решетку моноклинного типа [5], причем ось c направлена под углом к алифатическим и сопряженным фрагментам и приводит к появлению набора 001 рефлексов в малоугловой области. В то же время рефлексы $hk0$ часто проявляются в большеугловом диапазоне, что свидетельствует об образовании упаковки типа селедочной кости (herring-bone).

Для образца Р1 (рис. 7а) при комнатной температуре наблюдались два малоугловых рефлекса 001 и 002, относящиеся к слоевой упаковке. В больших углах также присутствуют три слабо выраженных большеугловых рефлекса при $q = 13.3, 15.5$ и 18.8 нм^{-1} . Нагревание до 60°C приводило к исчезновению большеугловых рефлексов с одновременным уменьшением полуширины малоугловых пиков, что соответствует переходу в смектическую фазу с увеличенными размерами доменов. Межслоевое расстояние в смектической фазе при этом несколько возрастает от 5.2 до 5.6 нм. Дальнейшее нагревание приводило к переходу в изотропное состояние, а охлаждение восстанавливает исходную фазу.

Дифрактограммы образца Р2 (рис. 7б) при комнатной температуре демонстрируют набор рефлексов в малых углах, соответствующих периоду 5.8 нм, также наблюдаются явные большеугловые рефлексы с межплоскостными расстояниями, аналогичными таковым для Р1. Нагревание выше 60°C привело к фазовому переходу в смектическую фазу с параметром 4.4 нм с одновременной потерей большеугловых рефлексов. Полученная смектическая фаза переходит в изотропное состояние при температуре выше 140°C и восстанавливается при последующем охлаждении. При этом большеугловые рефлексы восстанавливаются при температуре ниже 80°C. Исходная насцентная кристаллическая фаза не восстанавливается.

Для образцов Р3а и Р3б (рис. 7в, 7г), являющихся различными фракциями одного полимера, в малоугловой области характерна схожая картина рентгеновского рассеяния: набор широких рефлексов, соответствующих периоду 4.9 нм. Однако для образца Р3а с большей молекулярной мас-

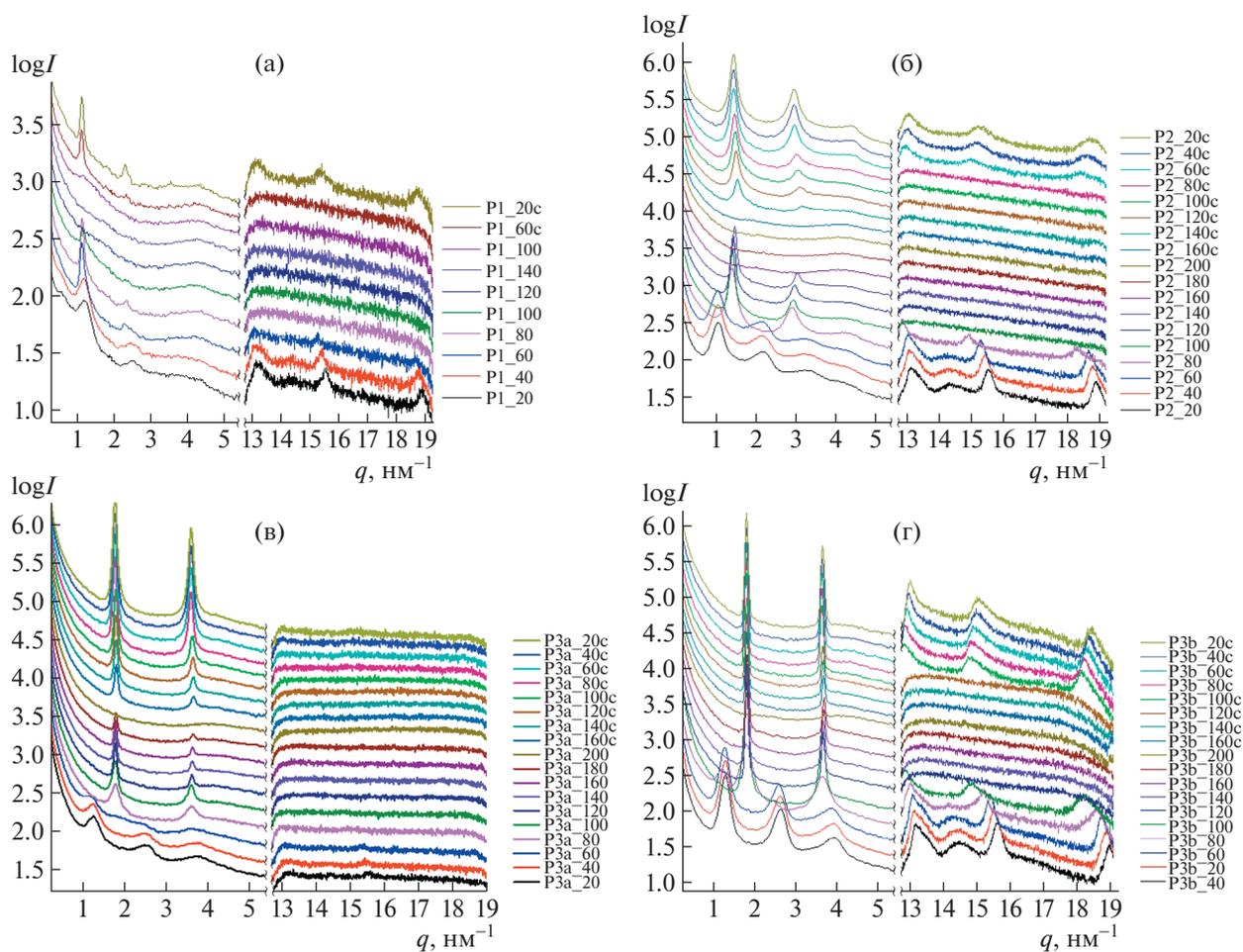


Рис. 7. Мало- и большеугловые дифрактограммы для полимеров P1 (а), P2 (б), P3а (в) и P3б (г) при нагревании от комнатной температуры до 200°C и последующем охлаждении. Интенсивность указана в логарифмическом масштабе, кривые сдвинуты по вертикали.

сои большеугловые рефлексы не наблюдались в отличие от образца P3b. Таким образом, увеличение длины гибкой полимерной цепи препятствует формированию латеральной сопряженной упаковки. Положение большеугловых рефлексов P3b аналогично образцам P1 и P2. Нагревание выше 60°C приводило к необратимому переходу в смектическую фазу с параметром 3.5 нм для обоих образцов, однако в случае образца P3b исчезновение большеугловых рефлексов произошло только выше 100°C, что коррелирует с данными ДСК (двойной пик в области 90–120°C). Обратимый переход в изотропное состояние наблюдался выше 180°C, при этом охлаждение способствовало восстановлению смектической фазы с параметром 3.5 нм, а большеугловые рефлексы в образце P3b появились при температуре ниже 120°C. Насцентная фаза, как и в образце P2, не

восстановилась при охлаждении до комнатной температуры.

Таким образом, из данных рентгеноструктурного анализа можно сделать ряд выводов. Во-первых, при увеличении содержания ВТВТ-фрагментов до 50% и выше возникает насцентная фаза, которая не восстанавливается при последующем охлаждении. Следовательно, для сравнения результатов и анализа фазового поведения более важными являются данные, полученные после охлаждения. Во-вторых, рост молекулярной массы приводит к потере латеральной кристаллической упаковки и взаимодействия сопряженных ВТВТ-фрагментов. В-третьих, несмотря на сохранение типа ВТВТ-фрагментов, при увеличении их содержания существенно изменяется межслоевое расстояние, при этом тип упаковки остается неизменным. Предполагаемые модели упаковки представлены на рис. 8, где наглядно

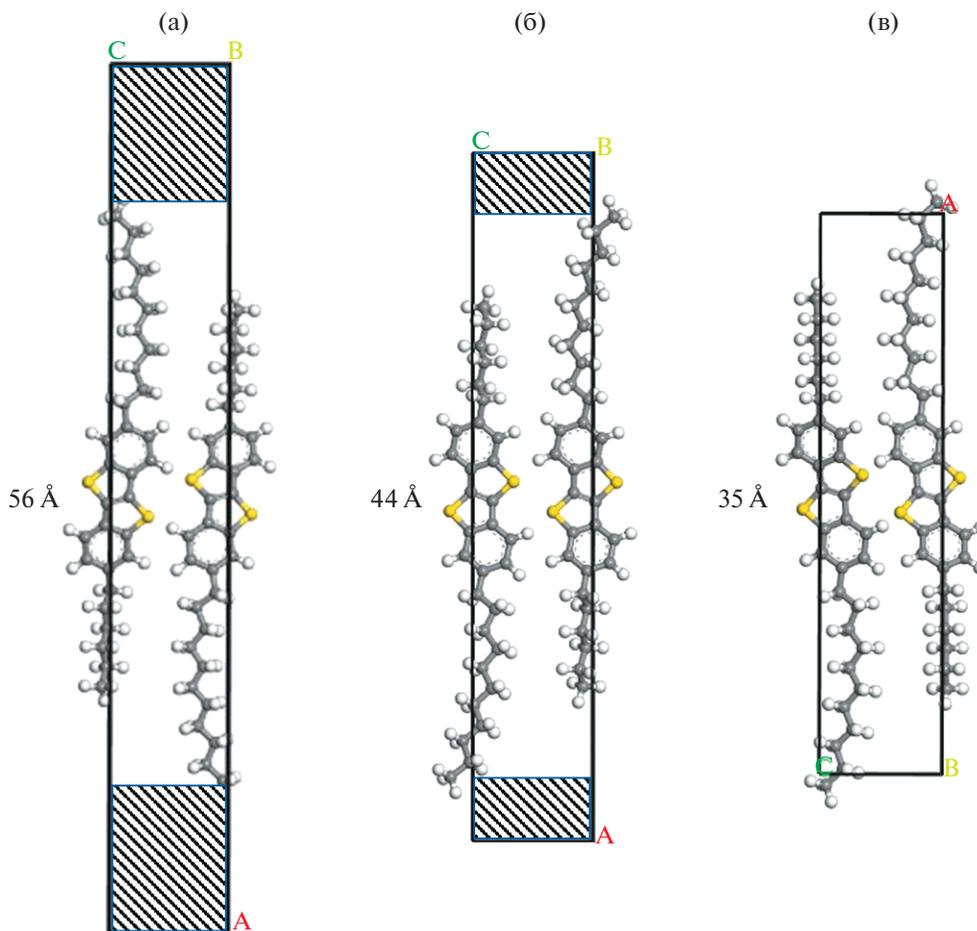


Рис. 8. Предполагаемые изменения типа упаковки ВТВТ-фрагментов для полимеров P1(a), P2 (б) и P3 (в) в охлажденном состоянии. Указаны параметры c смектической фазы, латеральные параметры приняты $a = 5.86$, $b = 7.74$, что является характерными значениями для упаковки диалкилзамещенных ВТВТ. Заштрихованные области отмечают расположение фрагментов полисилоксана.

проиллюстрировано изменение глубины взаимопроникновения боковых заместителей при повышении их концентрации. Так, для P1, исходя из значений межслоевого расстояния, можно предположить перекрытие только гексильных фрагментов. Для P2 межслоевое расстояние существенно уменьшается, что указывает на сближение ароматических групп от соседних цепей. Для соединений P3a и P3b межслоевое расстояние близко к полной длине заместителя, не учитывая наклона алкильных и сопряженных групп к оси c , что соответствует полному взаимопроникновению боковых фрагментов.

Для образца $O(\text{Si-Und-ВТВТ-Нex})_2$ значение межслоевого расстояния в конденсированном состоянии составляет 3.58 нм, что весьма близко к упаковке соединений P3a и P3b и является близким к оптимальному для диалкилзамещенных произ-

водных ВТВТ, так, для дизамещенного C11-ВТВТ это значение составляет 3.59 нм [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован ряд новых полисилоксанов, модифицированных диалкилпроизводными ВТВТ путем гидросилилирования (со)полисилоксанов с различным содержанием групп Si-H в мономерных звеньях (20, 50 и 100%). При синтезе прекурсора, содержащего ВТВТ, обнаружено, что в результате восстановления кето-группы LiAlH_4 в диэтиловом эфире помимо протекания целевой реакции идет реакция снятия дибромидной защиты с образованием концевой двойной связи, что существенно ускоряет процесс. Химическая структура полученных макромолекул доказана методом ЯМР ^1H , молекулярно-массовое распределение охарактеризовано методом ГПХ. Полу-

ченные полимеры имели среднечисленную молекулярную массу $(6-43) \times 10^3$ и дисперсность 1.55–2.79.

Исследование термических и термоокислительных свойств полученных соединений показало, что полимер P2, в котором каждое второе мономерное звено содержит ВТВТ-заместители, имеет наибольшую термоокислительную стабильность (413°C) и наименьший коксовый остаток при 700°C (3%). При этом наименее термостабильным оказался полимер P3a с содержанием фрагментов ВТВТ 100% и наибольшей молекулярной массой: для него 5%-ная потеря массы составляет 274°C.

Изучение фазового поведения полученных сополимеров методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии дало возможность определить, что полимер P1 с содержанием жестких фрагментов ВТВТ 20% в области от –96 до 120°C находится в ЖК-состоянии. Введение 50 и 100% фрагментов ВТВТ в силоксановую полимерную цепь образует ЖК-мезофазы с теплотой, характерной для смектических мезофаз. Показано, что с увеличением содержания ВТВТ фрагментов у полимеров P2, P3a, P3b повышается температура фазовых переходов. Введение силоксановых фрагментов в структуру макромолекул понижает теплоту обоих фазовых переходов в ряду: мономер ВТВТ (5) > димер O(Si-Und-ВТВТ-Нex)₂ > P2 ≈ P3a ≈ P3b.

Данные РСА позволили подтвердить смектическую упаковку соединений, определить зависимость параметра упаковки от содержания ВТВТ и предложить модели упаковки боковых заместителей. Показано существование насцентных фаз и фазовых переходов, соответствующих потере латерального упорядочения, причем температуры переходов сходны с данными ДСК.

Фазовое поведение синтезированных полимеров с высоким содержанием ВТВТ-фрагментов указывает на перспективность их использования в устройствах органической электроники, что будет предметом наших дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Центр исследования полимеров ИСПМ РАН” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2021-0005) за проведение ГПХ-анализа и оценки молекулярных масс, а также П.В. Дмитриякову за проведение ТГА и ДСК измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang H., Zhu S., Cui Z., Li Z., Liang Y., Zhu J., Hu P., Zhang H.-L., Hu W. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 3071.
2. Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 12. P. 1226.
3. Shaposhnik P.A., Zapunidi S.A., Shestakov M.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1483.
4. Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 5. P. 443.
5. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 51. P. 15732.
6. Xie P., Liu T., Sun J., Yang J. // Adv. Funct. Mater. 2022. 2200843.
7. Li J., Babuji A., Temiño I., Salzillo T., D'Amiso F., Pfatner R., Osal S., Barrena E., Mas-Torrent M. // Adv. Mater. Technol. 2022. 2101535.
8. Temiño I., Del Pozo F.G., Ajayakumar M.R., Galindo S., Puigdollers J., Mas-Torrent M. // Adv. Mater. Technol. 2016. 1600090.
9. Shen T., Zhou H., Xin J., Fan Q., Yang Z., Wang J., Mei T., Wang X., Wang N., Li J. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. 143822.
10. Zhang M., Wu J., Lin H., Zhang X., Xu J.-L., Ya Y., Wang S.-D., Wong M., Kwok H.-S. // Electron Device Letters. 2021. V. 42. № 7. P. 998.
11. Wang Y., Meijia S., Xin K., Xiangjian W., Guangsheng Y. // Polymer. 2019. V. 185. 121976.
12. Zhijie Z., Jiamin D., Linglong Y., Guo W., Bin Z., Songting T., Ping S., Ryu H.S., Young W.H., Yanming S. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 9684.
13. Roche G.H., Bruckner G., Dumitrescu D.G., Moreau J.J.E., van der Lee A., Wantz G., Dautel O.J. // Adv. Electron. Mater. 2022. V. 8. 2100265.
14. Christos G., Slaude N., Christian R., Geerts Y.H., Floudas G. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 5. P. 1443.
15. Prakoso S.P., Ke Y.-J., Huang D.-S., Wang S.-L., Tao Y.-T. // J. Chin. Chem. Soc. 2022. V. 6 № 3. P. 440.
16. Dong Y., Sun Y., Liu J., Shi X., Li H., Zhang J., Li S., Yi Y., Mo S., Fan L., Jiang L. // Adv. Sci. 2022. V. 9. 2106085.
17. Tamayo A., Hofer S., Salzillo T., Ruzié C., Schweisher G., Resel R., Mas-Torrent M. // J. Mater. Chem. S. 2021. V. 9. P. 7186.
18. Shin W., Jo M.Y., You D.S., Jeong Y.S., Yoon D.Y., Kang J.-W., Sho J.H., Lee G.D., Hong S.-S., Kim J.H. // Synth. Met. 2012. V. 162. № 9–10. P. 768.
19. Samanta S.K., Song I., Yoo J.H., Oh J.H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 38. P. 32444.
20. Nair V.S., Sun Jibin, Qi P., Yang S., Liu Z., Zhang D., Ajayaghosh A. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 17. P. 6334.

21. *Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Bessonov A.A., Ponomarenko S.A.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 885.
22. *Trul A.A., Chekusova V.P., Anisimov D.S., Borshchev O.V., Polinskaya M.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // Adv. Electron. Mater. 2022. V. 8. 2101039.
23. *Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.B., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A.* // J. Mater. Chem. 2018. V. 6. P. 9649.
24. *Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1290.
25. *Osterod F., Peters L., Kraft A., Sano T., Morrison J.J., Feeder N., Holmes A.B.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1625.
26. *Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Meyer-Friedrichsen T., Pleshkova A.P., Setayesh S., Smits E.S.P., Mathijssen S.G.J., de Leeuw D.M., Kirchmeyer S., Muzafarov A.M.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 19. P. 4213.
27. *Klonos P.A.* // Polymer. 2018. V. 159. P. 169.
28. *Dierking I.* // Textures of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VSH, 2003.

УДК 541.64:547.24

**СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ОЛИГОАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ**© 2022 г. Ю. В. Биличенко^а, Фам Ван Тхуан^а, Р. С. Борисов^{а,б}, В. В. Киреев^{а,*}^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: kireev.v.v@mict.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

Олигомерные арилоксициклотрифосфазены со смешанными функциональными группами синтезированы взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена и двух фенолов – метил-4-гидроксибензоата (парабен) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол) с различной последовательностью их введения. Гидролизом сложноэфирных групп арилоксициклотрифосфазенов получены соответствующие карбокси-феноксидциклофосфазены, а окислением аллильных групп *m*-хлорнадбензойной кислотой – эпоксидные производные. Найдены оптимальные условия указанных превращений строение образующихся олигомеров установлено спектроскопией ЯМР ¹H и ЯМР ³¹P, а также методом MALDI-TOF-масс-спектрометрией.

DOI: 10.31857/S2308113922700267

В последние годы синтезированы многочисленные функциональные олигоциклотрифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах различные функциональные группы – гидроксиарилоксидные [1–6], эпоксидные [7–9] и другие [10].

Многие из этих соединений находят применение для синтеза полимеров и модификаторов полимерных композиционных материалов. В последнем случае функциональные олигофосфазены используют для улучшения механических и физико-химических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов за счет регулирования параметров образующейся сетки.

Не менее важным является также взаимодействие связующего с поверхностью наполнителя, которые можно изменять природой и числом функциональных групп, влияющих на межфазные процессы в системе наполнитель–связующее.

Цель настоящей работы – синтез олигомерных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в составе молекул одновременно различные функциональные группы, а также изучение некоторых превращений этих групп.

На схеме представлены исследованные реакции гексахлорциклотрифосфазена и двух исход-

ных фенолов – метилгидроксибензоата (парабен, ParOH) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол, EvgOH) с различной последовательностью их введения в реакцию смесь.

Для удобства в схеме и последующем изложении метилпарабен и эвгенол представлены формулами ParOH и EvgOH соответственно (см. схему).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*Исходные реагенты*

Гексахлорциклотрифосфазен – белое кристаллическое вещество ($T_{пл} = 113.0^{\circ}\text{C}$; спектр ЯМР ³¹P – синглет с $\delta_p = 19.9$ м.д.) очищали перекристаллизацией из гексана.

4-Гидроксиметилбензоат (парабен) – белое кристаллическое вещество с характерным запахом ($T_{кип} = 275^{\circ}\text{C}$, $T_{пл} = 125^{\circ}\text{C}$), продукт компании “Acros”, CAS 99-76-3.

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол) – бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики ($T_{кип} = 252.7^{\circ}\text{C}$), очищали перегонкой под вакуумом.

в течение 2 ч при 64°C и постоянном перемешивании, получая раствор соединения I (схема).

В отдельной колбе готовили фенолят эвгенола на основе 7.08 г (0.0431 моля) эвгенола и 0.99 г (0.0431 моля) металлического натрия в 50 мл диоксана. После полного растворения натрия раствор натриевой соли эвгенола добавляли к ранее подготовленному раствору I и перемешивали смесь при 102°C в течение 8 ч.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворители удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и непрореагировавшего фенолята. Продукт растворяли в CH_2Cl_2 , сушили безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакууме до постоянной массы. Выход соединения IIIa составил 10.67 г (70%).

Синтез трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (IIIб). В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником вводили 150 мл диоксана, 7.08 г (0.0431 моля) эвгенола и 0.99 г (0.0431 моля) металлического натрия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре до полного растворения натрия и добавляли 5 г (0.0144 моля) гексахлорциклотрифосфазена. Реакционную смесь нагревали до 102°C и перемешивали в течение 5 ч.

По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме до постоянной массы, выход соединения II равен 82%.

Полученное соединение II растворяли в 100 мл ацетона и добавляли натрий-парабен 12.5 г (0.0718 моля). Реакцию вели при 64°C в течение 8 ч. Образовавшуюся смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и избытка фенолята. Продукт растворяли в CH_2Cl_2 , осушали безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли и после выдерживания в вакууме получили 8.8 г соединения IIIб с выходом 75%.

Синтез трис-(4-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (IV). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 23.6 г *трет*-бутоксид натрия (0.2454 моля) и 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждали до 0°C.

Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г соединения IIIa (0.00464 моля) и 50 мл ТГФ.

К первому раствору добавляли 1 мл дистиллированной воды и затем вводили второй раствор,

реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре.

По окончании реакции смесь высаждали в 1000 мл воды при перемешивании и капельном добавлении HCl до кислой среды. Осадок отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход соединения IV составил 58% (2.8 г).

Синтез трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (V). В двугорлую колбу, снабженную дефлегматором и магнитной мешалкой, загружали 2 г (0.00186 моля) соединения IIIб и растворяли его в 10 мл хлористого метилена. К раствору при перемешивании добавляли по каплям 3.72 г (0.021 моля) *m*-хлорнадбензойной кислоты предварительно растворенной в 20 мл хлористого метилена. Реакцию вели при 25°C в течение 40 ч, затем реакционную массу промывали водным раствором сульфата натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки хлористого метилена продукт сушили при 40°C в вакууме до постоянной массы. Получили 1.4 г соединения V в виде желтого твердого продукта, выход 72%.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H снимали при 25°C на спектрометре "Bruker CXР-360" в различных растворителях (ацетон, диоксан, *d*-хлорформ) при частоте 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей, химические сдвиги рассчитывали относительно стандартов – тетраметилсилана (ЯМР ^1H) и 80%-ной фосфорной кислоты (ЯМР ^{31}P).

Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе "Bruker Auto Flex II".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия реакций, выход и основные параметры спектров ЯМР ^{31}P представлены в табл. 1. Минимальный выход (58%) наблюдается при синтезе соединения IV обработкой IIIa *трет*-бутанолом натрия.

Промежуточные триарилоксициклотрифосфазены I и II представляют собой смеси ди-, три- и тетразамещенных фосфазеновых циклов в которых, по данным спектров ЯМР ^{31}P (рис. 1), преобладают тризамещенные соединения с соответствующим синглетным сигналом в области $\delta_{\text{P}} = 17-18$ м. д. Интенсивность сигналов систем A_2B

Таблица 1. Условия синтеза, выход продуктов и данные их спектров ЯМР ³¹P

| Соединение | Условия синтеза | | | Выход, % | ЯМР ³¹ P δ _p , м.д. |
|------------|---------------------------------|-------|----------|----------|---|
| | растворитель | T, °C | время, ч | | |
| I | Ацетон | 64 | 2 | 86 | 17–18 (основной синглетный сигнал) |
| II | Диоксан | 102 | 5 | 82 | То же |
| IIIa | Диоксан | 102 | 8 | 70 | 10.4 |
| IIIб | Ацетон | 64 | 8 | 75 | 10.4 |
| IV | ТГФ | 25 | 3 | 58 | 9.0 |
| V | CH ₂ Cl ₂ | 25 | 40 | 72 | 9.8 |

и АВ₂, относящихся к ди- и тетразамненным арилоксилорциклотрифосфазенам, суммарно не превышает 10%.

Последующее замещение остаточных атомов хлора в соединениях I и II на другие фенолы (EvгОН в случае IIIa и РагОН при синтезе IIIб)

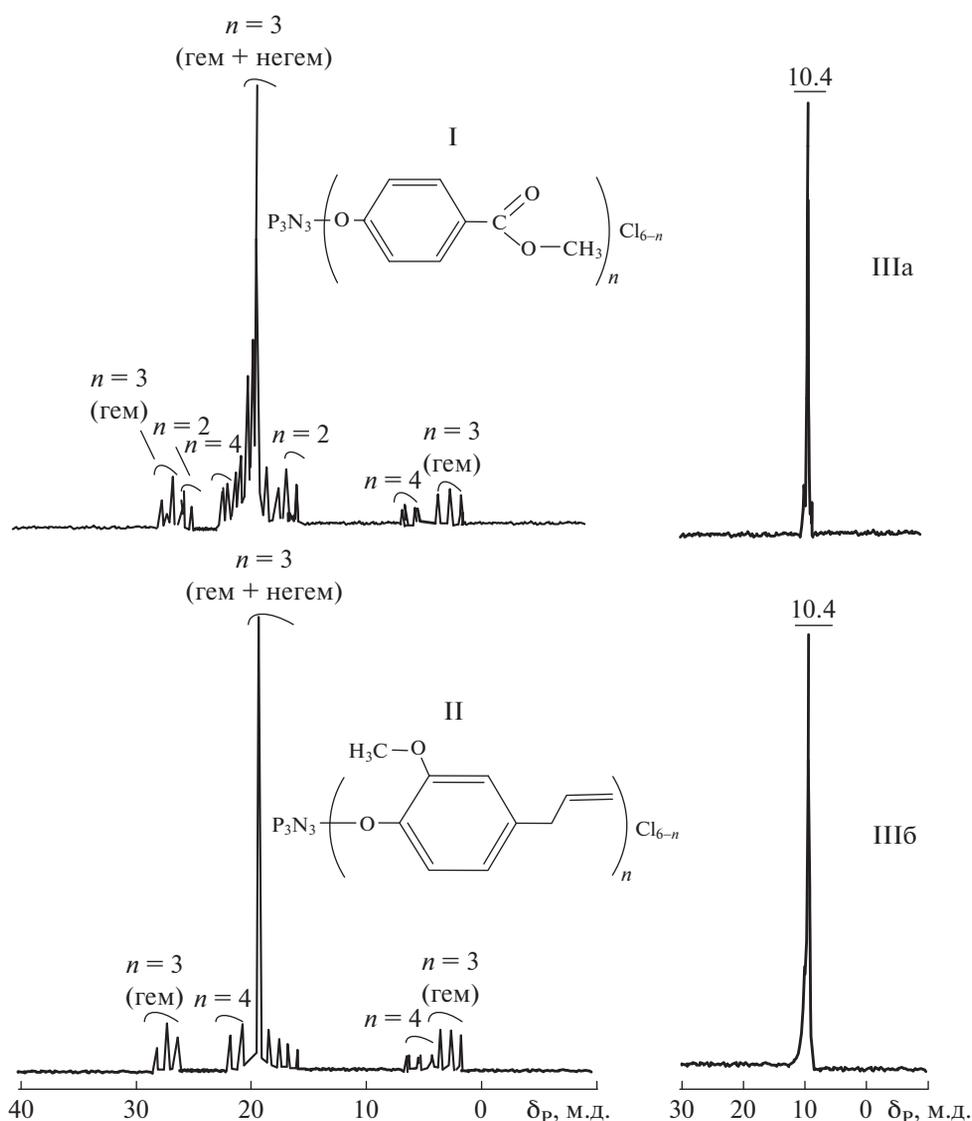


Рис. 1. Спектры ЯМР ³¹P соединений I, II, IIIa и IIIб.

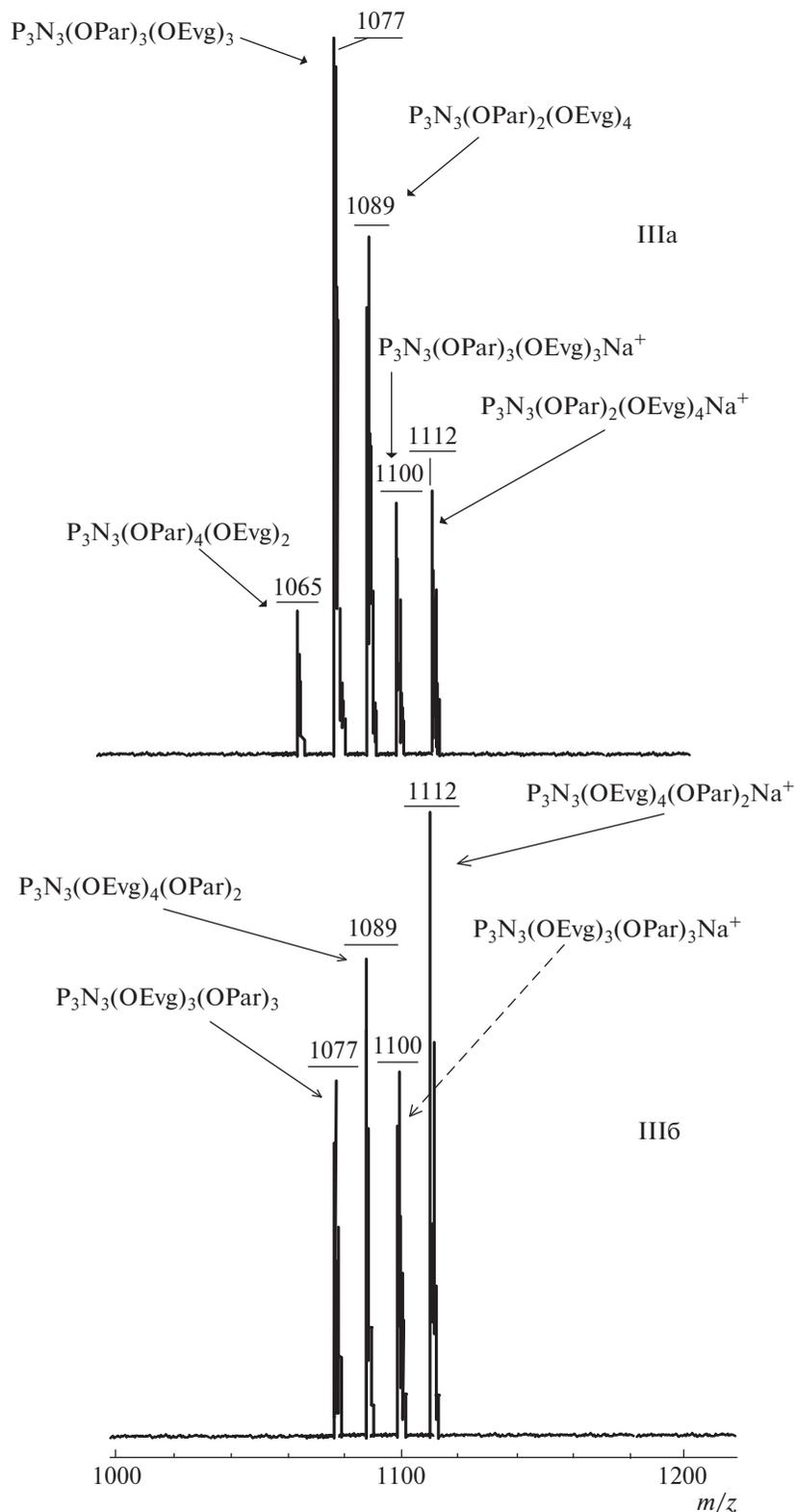


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIa и IIIб.

протекает в мягких условиях с образованием полностью замещенных циклических структур.

Спектр ЯМР ^{31}P соединений IIIa и IIIб полностью идентичны и содержат синглетный сигнал

при $\delta_p = 10.4$ м.д., что свидетельствует об отсутствии побочных превращений. В то же время лазерные масс спектры соединения IIIa и IIIб (рис. 2) несколько различаются. В случае реакции проме-

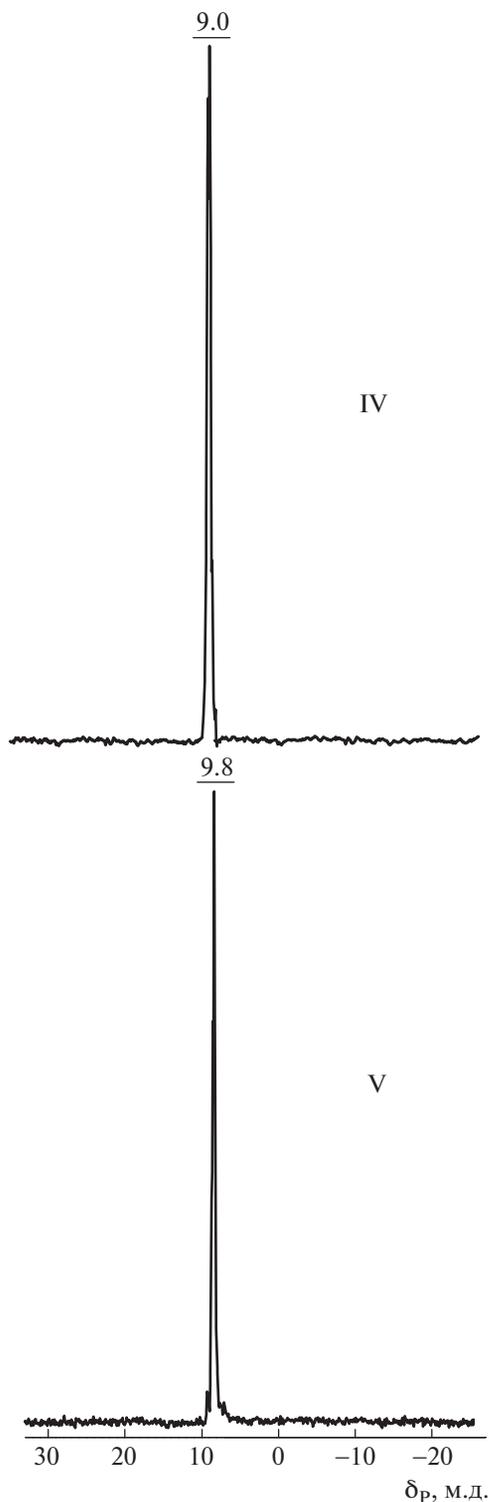


Рис. 3. Спектры ЯМР ³¹P соединений IV и V.

жуточного соединения I с EvgONa образующийся продукт IIIa содержит три соединения общей формулы $P_3N_3(OPar)_n(OEvg)_{6-n}$ с $n = 4$ ($\approx 7\%$), $n = 3$ (51% вместе с Na^+) и $n = 2$ ($\approx 42\%$). MALDI-

масс-спектр продукта взаимодействия II с ParONa (синтез соединения IIIб) содержит всего четыре пика, соответствующих двум соединениям с включением катионизированных ионом Na^+ форм указанной выше формулы с $n = 3$ (43%) и $n = 2$ (57%).

Химические превращения функциональных групп проводили на примере соединений IIIa обработкой его *трет*-бутилатом Na (синтез соединения IV) или эпоксирированием алильных групп *м*-хлорнадбензойной кислотой (синтез соединения V) по известным методикам. Перевод сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагментах ParO проходит с образованием преимущественно двух соединений общей формулы $P_3N_3(PhCOOH)_n(OEvg)_{6-n}$, $n = 3$ ($\approx 24\%$) и $n = 2$ ($\approx 76\%$).

Необычным здесь является увеличенное количество эвгенольных радикалов в исходном соединении IIIa и образовавшемся из него продукте IV с 57 до 76% за счет понижения доли парабенновых остатков с 43 до 24 мас. %. Данный факт может быть связан с побочными превращениями сложноэфирных групп при их реакции с *трет*-бутилатом натрия и уменьшениям относительной доли карбоксильных групп в ароматических радикалах. Это предположение подтверждает пониженный выход соединения IV (58%, табл. 1) по сравнению с расчетным.

Нельзя также исключить возможность замены части парабенновых фрагментов на эвгенольные реакцией переарилрования, при этом значения сигналов атомов фосфора в фосфазеновых циклах не изменяются и составляют ~ 9.8 м.д (рис. 3).

Более сложным является состав продукта V, полученного окислением пропиленовых групп в соединении IIIб *м*-хлорнадбензойной кислотой (рис. 4). Как видно из табл. 2 в составе соединения V в большинстве случаев присутствует три типа соединений, большинство которых содержит 2–3 остатка парабена, 1–4 неконвертированных эвгенольных радикала и от 1 до 4 эпоксидных групп. Вместе с тем в соединении V содержится до 14% продуктов присоединения к эпоксидным группам воды и образовавшейся *м*-хлорбензойной кислоты.

Протекание указанных побочных реакций было установлено ранее при эпоксирировании эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена и высших циклофосфазенов [10].

Из данных табл. 2 можно сделать следующие заключения. Во-первых, при увеличении мольного избытка *м*-хлорнадбензойной кислоты: IIIб до 12 : 1 в составе обнаружено два основных соединения с $m/z = 1127$ и 1155, содержащие три и четыре эпоксидные группы соответственно.

Во-вторых, в большем избытке надкислоты в составе образующегося соединения V в его соста-

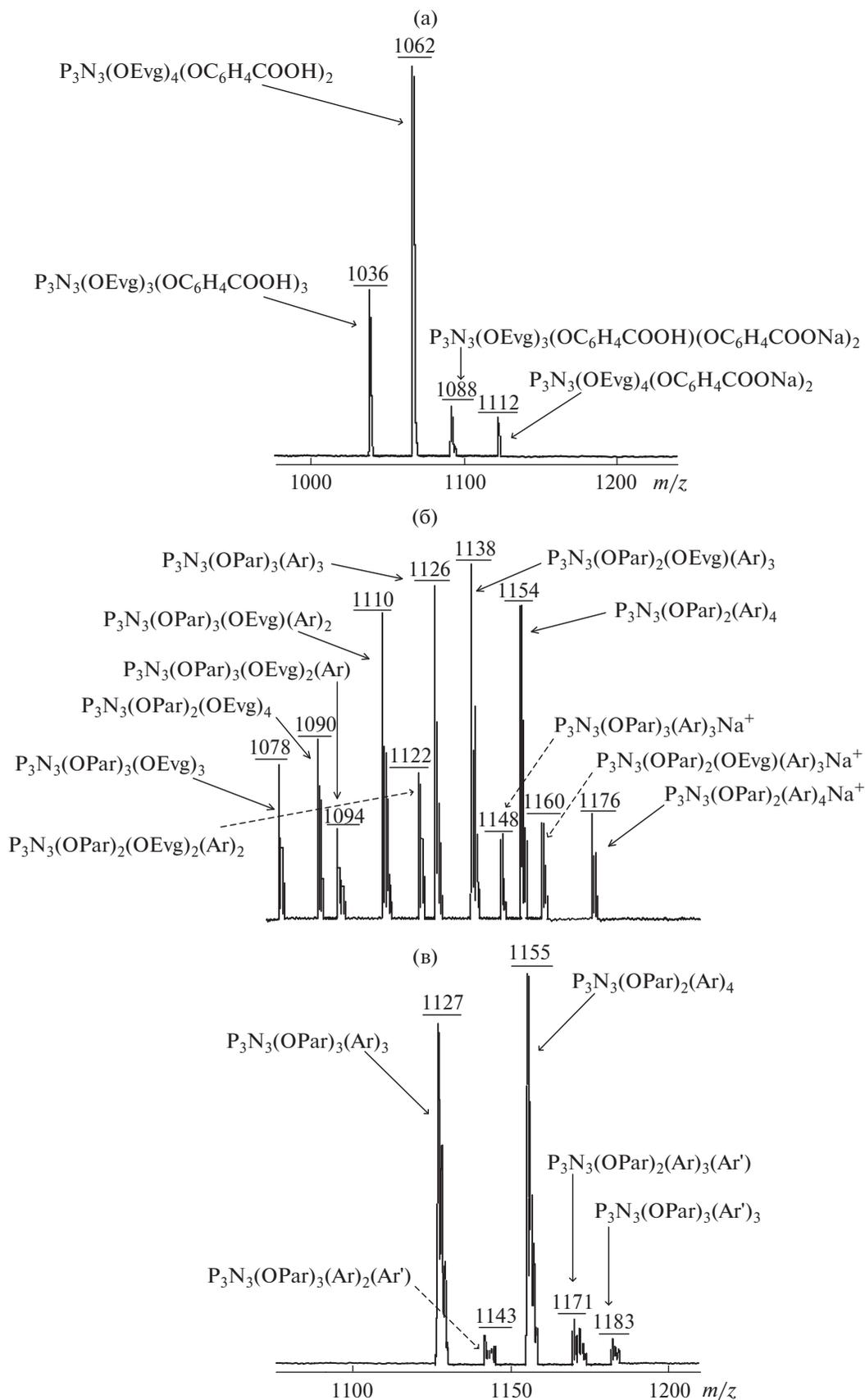
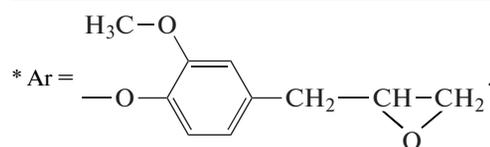


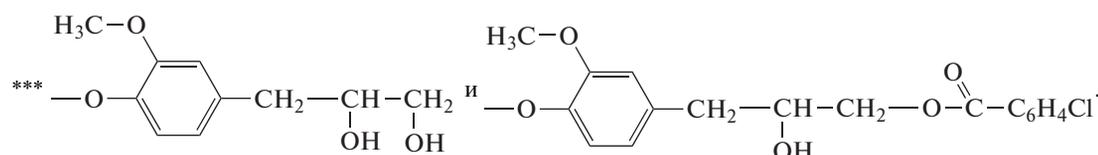
Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектры соединений IV (а) и V (б, в). Продукт V получен при мольном соотношении IIIб : надкислота = 1 : 6 (б) и 1 : 12 (в). Значения радикалов Ar и Ar' указаны в табл. 2.

Таблица 2. Основные соединения в продуктах V по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

| Значения m/z | | Число остатков фенолов в формулах соединений | | | Относительное содержание (%) соединений в смеси при мольном соотношении IIIб : надкислота | |
|----------------|----------------------------------|--|------|-----|---|--------|
| найдено | расчитано по формулам соединений | ParO | EvgO | Ar* | 1 : 6 | 1 : 12 |
| 1078 | 1077 | 3 | 3 | — | 6 | — |
| 1090 | 1089 | 2 | 4 | — | 8 | — |
| 1094 | 1093 | 3 | 2 | 1 | 4 | — |
| 1110 | 1109 | 3 | 1 | 2 | 14 | — |
| 1122 | 1121 | 2 | 2 | 2 | 7 | — |
| 1126 | 1125 | 3 | — | 3 | 15 | 38 |
| 1148** | 1148 | 3 | 3 | — | 4 | — |
| 1138 | 1137 | 2 | 1 | 3 | 17 | — |
| 1160** | 1160 | 2 | 1 | 3 | 5 | — |
| 1154 | 1153 | 2 | — | 4 | 15 | 48 |
| 1176** | 1176 | 2 | — | 4 | 5 | — |
| 1282–1309 | | Побочные соединения*** | | | — | до 14% |



** Ar + Na⁺.



ве появляются до 14% указанных выше продуктов побочных превращений. Это обусловлено, с одной стороны, наличием в реакционной смеси большего количества воды, вносимой вместе с надкислотой, а, с другой, — более высоким содержанием эпоксидных групп (табл. 2).

Аналогично избыток надкислоты оказывает влияние на взаимодействие эпоксигрупп с образующейся при окислении *m*-хлорбензойной кислотой.

Соединения IV и V с карбоксильными и эпоксидными группами могут быть использованы для модификации связующих полимерных композиционных материалов с целью регулирования физико-химических и механических характеристик

последних, а также для улучшения огнестойкости. Например, самоотвержденная при 200°C равновесовая смесь IV и V с количественным содержанием гель-фракции содержит более 8% фосфора и является полностью негорючей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSSM-2022-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2569.*

2. *Alekperov D., Shiroasaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H.* // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
3. *Chandrasekhar V.* Inorganic and Organometallic Polymers. Berlin: Springer Verlag, 2005.
4. *Andrianov A.K.* Polyphosphazenes for Biomedical Applications. Hoboken: Wiley, 2009.
5. *Jaeger R. De., Gleria M.* Phosphazenes: A Worldwide Insight. New York: Nova Sci. Publ., 2011. 2nd Quarter.
6. *Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M.* // Polymer Science B. 2011. V. 53 № 7–8. P. 412.
7. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
8. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 10. P. 1600.
9. *Sirotnin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5–6. P. 241.
10. *Сиротин И.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Менделеева, 2013.

УДК 541.64:66.095.26-922

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛАМИДОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. А. И. Гостев^а, Е. В. Сивцов^{а,*}, Д. В. Григорьев^б^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49 лит. А., Россия^бНациональный исследовательский университет ИТМО
197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, Россия

*e-mail: rheologyspb@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 13.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Осуществлена контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации N-винилсукцинимид с винилацетатом в присутствии дибензилтретиокарбоната. Кинетика полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров изучены с помощью методов спектроскопии ЯМР и гель-проникающей хроматографии. Проведена оценка значений констант сополимеризации мономеров и описана градиентная микроструктура сополимеров. Получены водорастворимые полимерные матрицы на основе сополимеров N-виниламидоянтарной кислоты и винилового спирта, предназначенные для иммобилизации низкомолекулярных соединений, проявляющих биоактивные свойства. Показано отсутствие бактерицидной активности синтезированных матриц на моделях бактериальных культур. Осуществлен перевод в водорастворимую форму маслорастворимых ремантадина и тримекаина за счет взаимодействия с полученным сополимером.

DOI: 10.31857/S2308113922700279

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к созданию полимерных форм лекарственных веществ, использующихся в качестве активных фармацевтических ингредиентов в составе лекарственных средств, не угасает на протяжении нескольких десятилетий. Данное направление выделилось в самостоятельную область на стыке химии высокомолекулярных соединений, медицины и биологии. Обычно идею совмещения уникальных свойств полимеров и низкомолекулярных лекарственных веществ связывают с именами Н. Ringsdorf [1, 2] и J. Корёчек [3, 4], относя зарождение целенаправленного использования полимеров для улучшения характеристик лекарственных веществ к 70-м годам XX в. Однако впервые это направление было сформулировано С.Н. Ушаковым на десятилетия ранее [5]. Действенность такого подхода обусловлена пролонгированием действия лекарственных веществ, связанных тем или иным способом с полимерной матрицей, что обеспечивает терапевтическую концентрацию в крови в течение долгого периода времени (до суток), избавляет от передозировок,

характерных при приеме низкомолекулярных форм лекарственных веществ, часто снижает токсический эффект и открывает возможности для направленного транспорта лекарственных веществ в определенные органы или ткани [6]. В качестве матриц для создания таких водорастворимых систем известны сополимеры N-виниламидоянтарной кислоты и винилового спирта [7]. Новые синтетические возможности для решения разнообразных задач, в том числе для создания полимеров медико-биологического назначения определенной архитектуры и с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, открылись с разработкой методов контролируемой радикальной полимеризации, в частности полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация). Механизм, особенности и возникающие на пути реализации трудности ОПЦ-полимеризации в полной мере описаны в обзорах G. Moad, E. Rizzardo и S.H. Thang [8, 9] и двух монографиях [10, 11]. Применительно к сополимерам N-виниламидоянтарной кислоты и винило-

вого спирта, прекурсором которых являются сополимеры N-винилсукцинимид (ВСИ) с винилацетатом (ВА), ОПЦ-полимеризация представляет особый интерес, так как позволяет решить одновременно несколько проблем. Прежде всего это вопрос композиционной неоднородности, характерной для сополимеров, получающихся из разноактивных мономеров, к которым относятся ВСИ и ВА. Другим достоинством является возможность синтеза полимеров с заданной величиной молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением, что является ключевым требованием для прохождения гистогематического барьера организма [12]. При применении полимеров в составе лекарственных средств их поступенное, но полное выведение из организма обеспечивается ограничением по молекулярной массе, которая не должна превышать нескольких десятков тысяч [7], например 25×10^3 для гиалуроновой кислоты [13], однако пороговые значения могут достигать и $(30-50) \times 10^3$ в зависимости от гибкости и архитектуры цепи [12]. Кроме того, применение ОПЦ-полимеризации позволяет избежать ряд технологических трудностей. При проведении гомо- и сополимеризации ВСИ в массе мономера кинетика является неконтролируемой, характеризуется ярко выраженным гель-эффектом и часто является причиной получения сшитых, не растворимых ни в одном из растворителей продуктов [14, 15]. Аналогичная проблема существует и в радикальной полимеризации ВА, осложняющаяся еще реакцией передачи цепи на мономер [16, 17]. Эффективный контроль, обеспечиваемый агентом ОПЦ, снижает или даже подавляет гель-эффект, уменьшает роль процессов передачи цепи на полимер, являющихся причиной сшивки [18]. Отдельный вопрос – выбор агента ОПЦ. В настоящей работе в этом качестве использован дибензилтретиокарбонат (БТК), проявивший себя эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации широкого ряда винильных мономеров и, в частности, в гомополимеризации ВСИ [19]. Другим важным его достоинством является доступность и относительная простота получения.

Цель настоящей работы – изучение сополимеризации N-винилсукцинимид с винилацетатом в присутствии БТК в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение–фрагментация с целью получения на их основе водорастворимых сополимеров N-виниламидоантарной кислоты с виниловым спиртом, способных к связыванию низкомолекулярных лекарственных веществ, используемых в качестве активных фармацевтических ингредиентов в составе лекарственных средств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-винилсукцинимид синтезировали по методике, описанной в работе [20], очистку проводили путем трехкратной перекристаллизации из раствора в изопропиловом спирте ($T_{пл} = 48.5^\circ\text{C}$, $n_D^{50} = 1.5020$), выход 46%. ЯМР ^1H (400.13 Гц, DMSO-d_6): $\delta = 2.66$ (4H, c), 5.02 (1H, д, $J = 9.78$ Гц), 5.95 (1H, д, $J = 16.38$ Гц), 6.64 (1H, дд, $J = 16.38$, 9.78 Гц). Винилацетат перед полимеризацией дважды перегоняли ($T_{кип} = 72^\circ\text{C}$): ЯМР ^1H (400.13 Гц, DMSO-d_6): $\delta = 2.13$ (3H, s), 4.64 (1H, дд, $J = 6.32$, 1.47 Гц), 4.89 (1H, дд, $J = 13.94$, 1.47 Гц), 7.21 (1H, дд, $J = 13.94$, 6.32 Гц). Дибензилтретиокарбонат синтезировали по методике [21]. Выход БТК, представляющего собой кристаллическое вещество желтого цвета, составлял 83.6%. Идентификация по спектру ЯМР ^1H (400.13 МГц, 25°C , CDCl_3) δ , м.д.: 4.69 (4H CH_2 , c), 7.28–7.42 (10H, Аг, м). ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола при $50 \pm 2^\circ\text{C}$, и сушили в вакууме при 20°C ($T_{пл} = 104^\circ\text{C}$). ДМФА и ДМСО (оба – х.ч., Акционерное общество “Вектон”) перед использованием перегоняли в вакууме. NaOH (98%), ч.д.а., КОН (86%), х.ч. (оба – Общество с ограниченной ответственностью “НеваРеактив”), диэтиловый эфир (ч.д.а., Общество с ограниченной ответственностью “Кузбасоргхим”), дейтерированный диметилсульфоксид и дейтерированный хлороформ, 99.5% (оба – Cambridge Isotope Laboratories), LiBr, $\geq 99\%$ (“Sigma Aldrich”, номер продукта 73036), катионит КУ-2-8, H^+ -форма (Общество с ограниченной ответственностью Производственное объединение “ТОКЕМ”), ремантадина хлоргидрат и тримекаина хлоргидрат (оба – Акционерное общество “Олайнфарм”), сухой питательный агар (ГРМ-АГАР, Акционерное общество “ЛенРеактив”, код товара 013057) использовали без дополнительной подготовки. Дистиллированную воду получали на бидистилляторе “Steuergerat purator-bi” (“Kombinat Technisches Glas”, Ilmenau).

Контролируемый синтез сополимеров ВСИ с ВА при содержании ВСИ 25 мол. % в мономерной смеси и разной концентрации агента ОПЦ проводили в массе мономеров при 70°C в течение 72 ч в стеклянных ампулах объемом 10 cm^3 , где создавали инертную атмосферу Аг путем проведения трехкратного цикла замораживание–вакуумирование–размораживание–заполнение Аг. Использовали следующие загрузки: ВСИ 1.50 г, ВА 3.19 г, БТК 0.0025 г (1.8×10^{-3} моль/л), ДАК 0.0007 г (8.6×10^{-4} моль/л), выход сополимера 67%, содержание звеньев ВСИ 34.8 мол. %; ВСИ 1.50 г, ВА 3.22 г, БТК 0.0065 г (4.5×10^{-3} моль/л), ДАК 0.0007 г (8.6×10^{-4} моль/л), выход сополимера 50%, содержание звеньев ВСИ 45.8 мол. %; ВСИ 1.50 г, ВА 3.22 г, БТК 0.0127 г (8.8×10^{-3} моль/л),

ДАК 0.0007 г (8.6×10^{-4} моль/л), выход сополимера 35%, содержание звеньев ВСИ 50.6 мол. %. По окончании полимеризации реакцию массу растворяли в 1,4-диоксане и дважды осаждали в воду, сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Классическую сополимеризацию ВСИ с ВА в ДМСО ([ДАК] = 2.0×10^{-2} моль/л) при разном составе мономерной смеси проводили в стеклянных ампулах, как описано выше, при 70°C в течение 72 ч. Использовали следующие загрузки: для исходной смеси мономеров состава ВСИ : ВА = 25 : 75 мол. %, ВСИ 0.161 г, ВА 0.355 г, ДАК 0.0026 г, ДМСО 0.280 г (выход сополимера 41%, содержание звеньев ВСИ 29.0 мол. %); для эквимолярного состава брали ВСИ 0.296 г, ВА 0.209 г, ДАК 0.0033 г, ДМСО 0.5552 г (выход сополимера 51%, содержание звеньев ВСИ 49.3 мол. %); для состава 75 : 25, ВСИ 0.408 г, ВА 0.108 г, ДАК 0.0039 г, ДМСО 0.7625 г (выход сополимера 58%, содержание звеньев ВСИ 59.7 мол. %). По окончании полимеризации сополимер дважды переосаждали из раствора в ДМСО в воду, сушили в вакууме при 80°C до постоянной массы.

Контролируемый синтез сополимеров ВСИ с ВА при разном составе мономерной смеси проводили в стеклянных ампулах, как описано выше, в массе мономеров при 70°C ([ДАК] = 1×10^{-3} моль/л, [БТК] = 5×10^{-3} моль/л) в течение 1, 2.5 и 4 ч. Использовали следующие загрузки: для исходной смеси мономеров состава ВСИ : ВА = 25 : 75 мол. %, ВСИ 2.96 г, ВА 6.12 г, БТК 0.0126 г, ДАК 0.0015 г; для состава 50 : 50, ВСИ 5.92 г, ВА 4.08 г, БТК 0.0145 г, ДАК 0.0018 г; для состава 75 : 25, ВСИ 8.88 г, ВА 2.05 г, БТК 0.0162 г, ДАК 0.0018 г. По окончании полимеризации реакцию массу растворяли в диоксане и дважды осаждали в воду, сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре "Bruker Avance III" с рабочей частотой на ядрах ^1H 400 МГц. Мониторинг сополимеризации ВСИ и ВА проводили при 70°C в специальной ампуле для ЯМР, предназначенной для дегазации/вакуумирования производства WILMAD. В ампуле создавали атмосферу Ar. За начало полимеризации принимали момент через 4 мин после опускания ампулы в нагретую измерительную ячейку. Использовали следующие загрузки: для мономерной смеси, содержащей 50 мол. % ВСИ: ВСИ 0.045 г, ВА 0.031 г, БТК 0.0012 г, ДАК – 0.1 мл раствора ДАК (0.0012 г) в 1 мл ДМСО- d_6 ; для смеси, содержащей 62.5 мол. % ВСИ: ВСИ 0.105 г, ВА 0.043 г, БТК 0.0020 г, ДАК – 0.2 мл раствора ДАК (0.0012 г) в 1 мл ДМСО- d_6 ; для смеси, содержащей 75 мол. % ВСИ: ВСИ 0.131 г, ВА 0.030 г, БТК 0.0020 г, ДАК – 0.2 мл раствора ДАК (0.0012 г) в 1 мл ДМСО- d_6 .

Для расчета текущих концентраций ВСИ, ВА и БТК производили интегрирование всего спектра от 7.6 до 0 м.д., и этот интеграл нормировали на единичную площадь. Далее по изменению интенсивностей сигналов винильных протонов мономеров и бензильных протонов БТК по отношению к интенсивностям в исходном спектре до начала реакции определяли конверсию мономеров и БТК. Для перехода к мольным концентрациям учитывали изменение объема реакционной смеси в ходе полимеризации. Это делали с использованием коэффициентов контракции мономеров при температуре синтеза. При этом упрощенно предполагали, что объем реакционной смеси является простой суммой объемов ее компонентов (мономер, передатчик цепи и растворитель – ДМСО- d_6 , вкладом инициатора пренебрегали). Объем каждого мономера при его конверсии q приближенно описывается линейной функцией

$$V = V_0(1 - kq). \quad (1)$$

Здесь V_0 – объем мономера в исходной смеси, q – его конверсия, k – коэффициент контракции, определяемый на основании значений плотности мономера и полимера ($k = (1/\rho_m - 1/\rho_p)/(1/\rho_m)$), где ρ_m и ρ_p – плотность мономера и полимера соответственно. Были использованы следующие значения k : 0.104 для ВСИ и 0.215 для ВА.

Сополимер N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта получали гидролизом сополимера-прекурсора 5%-ным водным раствором NaOH в течение 48 ч при комнатной температуре. От избытка щелочи сополимер очищали диализом, используя мешок с размером ячейки 1 кДа, затем лиофильно сушили. Полученную солевую форму сополимера N-виниламидоантарная кислота(Na)–виниловый спирт переводили в кислотную форму на ионообменной смоле КУ-2-8, взятой в количестве 10%-ного избытка к максимальному расчетному количеству звеньев N-виниламидоантарной кислоты(Na). Сополимер N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта подвергали диализу и лиофильно сушили.

Бактерицидную активность сополимеров N-виниламидоантарной кислоты с N-винилпирролидоном в виде водных растворов концентрацией 0.1, 0.01, 0.001 мг/мг H_2O исследовали классическим методом колодцев [22]. Для анализа бактерицидной активности использовали три суточные тест-культуры бактерий: грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* и грамположительные бактерии *Staphylococcus aureus* и *Bacillus cereus*. Чистые культуры получали из музея культур кафедр технологии микробиологического синтеза Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и выращивали в течение 1 суток на среде сухого питательного агара при 30°C. Суточные

культуры засекали газом на поверхность среды сухого питательного агара в чашки Петри, после чего в этой агаризованной среде делали колодцы стерильным сверлом. Затем колодцы полностью заполняли исследуемыми растворами полимеров. Опыт повторяли два раза для каждой концентрации сополимеров. Чашки, не переворачивая, помещали в термостат при 30°C на трое суток для роста тест-культур. Анализ бактерицидной активности проводили визуально по наличию (отсутствию) роста тест-культур на поверхности сухого питательного агара вокруг колодцев с исследуемыми сополимерами.

Получение ремантадина-основания и тримекаина-основания проводили из соответствующих хлоргидратов. Хлоргидрат суспендировали в дистиллированной воде и при перемешивании добавляли 1 М NaOH. При этом выделяли активный фармацевтический ингредиент-основание, система расслаивалась на нижний водно-щелочной слой и верхний органический. Целевой продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили от следов воды сухим КОН и выделяли отгонкой эфира при вакууме водоструйного насоса. Ремантадин перегоняли в вакууме при 100°C/2 мм. рт. ст. Тримекаин в виде плотного порошка сушили при 20°C/5 мм. рт. ст.

Состав сополимеров ВСИ с ВА определяли на основании данных о содержании в образцах азота. Элементный анализ осуществляли на автоматическом анализаторе марки Vario EL CHNOS Elementar Analyzer ("Elementar Analysensysteme GmbH", ФРГ). Определяли содержание углерода, водорода, азота и серы. Проводили не менее трех определений для каждого образца. О погрешности определений судили по воспроизводимости результатов, которая составила $\pm 0.1\%$.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВСИ и ВА, полученных полимеризацией в массе мономерной смеси, содержащей 25 мол. % ВСИ, при разной концентрации БТК и сополи-

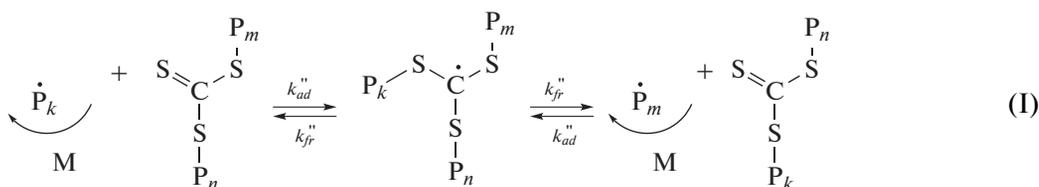
меров ВСИ–ВА, полученных классической сополимеризацией в ДМСО при разном составе мономерной смеси изучали методом ГПХ на хроматографе "Shimadzu" с рефрактометрическим детектированием с применением узкодисперсных полиметилметакрилатных стандартов (диапазон масс $(1-400) \times 10^3$). Условия проведения: мобильная фаза – ДМФА с добавлением 0.1% LiBr, 40°C, скорость потока 0.7 мл/мин, предколонка Agilent PLgel 5 μ m Guard 50 \times 7.5 мм и 2 колонки Agilent PLgel 5 μ m MIXED-D, 300 \times 7.5 мм, 2–400 $\times 10^3$.

ММР сополимеров ВСИ–ВА, полученных в присутствии БТК при разном составе мономерной смеси, исследовали с помощью высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии на хроматографическом комплексе "Knauer" семейства "Smartline" с рефрактометрическим и спектрофотометрическим детекторами на основе диодной матрицы, с применением узкодисперсных полистирольных стандартов (диапазон масс $(1.8-3100) \times 10^3$). Условия проведения: мобильная фаза – 0.5 М раствор LiBr в ДМФА, 30°C, скорость потока 0.3 мл/мин, колонка PL gel MiniMix-B.

ИК-спектры получали на фурье-ИК-спектрометре "Tensor 37" фирмы "Bruker" с помощью приставки НПВО MIRacle фирмы "Pike" с кристаллом ZnSe с алмазным напылением. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–600 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 32 сканированиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При полимеризации винильных мономеров в присутствии ОПЦ-агентов, в частности симметричных тритиокарбонатов, контроль над ММ-характеристиками достигается за счет реализации равновесия



В результате происходит постоянный обмен полимерными радикалами P_n , P_m , P_k в макромолекулах, количество которых задается концентрацией агента ОПЦ. Равновесие определяется соотношением констант скоростей реакций присоединения k_{ad}'' макрорадикалов по связи C=S и их отщепления k_{fr}'' от радикального интермедиата. Когда макрорадикалы находятся в свободном со-

стоянии, они, присоединяясь к молекулам мономеров, участвуют в росте цепи. Чем меньше число новых звеньев успевает присоединиться к радикалу роста до перехода в "спящее" состояние макромолекулы, тем эффективнее контроль. Если не происходит нежелательных побочных реакций, то в результате образуется полимер с узким ММР.

Пара ВСИ и ВА относится к случаю мономеров, сильно различающихся по реакционной способности. В классической радикальной полимеризации это приводит к получению полимеров с ярко выраженной конверсионной композиционной неоднородностью. Ее можно избежать, осуществляя полимеризацию в режиме постепенной загрузки более активного мономера в ходе реакции. Контролируемая радикальная полимеризация предлагает более простой в практическом плане способ избежать такого существенного недостатка. В данном случае состав макромолекул непрерывно меняется вдоль цепи в течение всего времени проведения реакции макромолекул, тогда как между собой они отличаются в наименьшей степени.

Относительная реакционная способность ВСИ и ВА зависит от природы среды, поэтому константы сополимеризации являются константами только для определенных условий проведения процесса (растворитель, концентрация мономеров, инициатор, температура). Так, при сополимеризации в массе с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора $r_{\text{ВСИ}} = 5.10$, $r_{\text{ВА}} = 0.17$ (65°C) [23], $r_{\text{ВСИ}} = 6.05$, $r_{\text{ВА}} = 0.18$ (60°C) [24], в этаноле с тем же инициатором $r_{\text{ВСИ}} = 5.62$, $r_{\text{ВА}} = 0.17$ (70°C), в ДМСО с инициатором ДАК $r_{\text{ВСИ}} = 2.78$, $r_{\text{ВА}} = 0.04$ (70°C, ВСИ : ДМСО = 1 : 3), $r_{\text{ВСИ}} = 0.02$, $r_{\text{ВА}} = 0.82$ (70°C, ВСИ : ДМСО = 1 : 14) [25], в воде с иницирующей системой $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{--Na}_2\text{SO}_3$ $r_{\text{ВСИ}} = 1.16$, $r_{\text{ВА}} = 0.02$ (25°C) [26] и с иницирующей системой триацетилацетонат марганца—уксусная кислота $r_{\text{ВСИ}} = 1.13$, $r_{\text{ВА}} = 0.30$ (25°C) [27]. За исключением случая полимеризации в разбавленном растворе в ДМСО, ВСИ всегда проявляет большую активность.

Для достижения достаточного контроля над молекулярно-массовыми характеристиками приходится учитывать по крайней мере два фактора. С повышением концентрации агента ОПЦ улучшается контроль, но увеличивается вероятность замедления полимеризации (вплоть до полного ингибирования), понижения предельно достижимого выхода полимера и ограничения по величине достижимой ММ. Наоборот, при уменьшении концентрации агента ОПЦ теоретически достижимая степень полимеризации, равная отношению суммарной концентрации мономеров к концентрации агента ОПЦ $[\text{ВСИ} + \text{ВА}]/[\text{БТК}]$, увеличивается, но в ущерб качеству контроля. Гомополимеризация ВА в присутствии БТК сопряжена с рядом трудностей [28], связанных с низким качеством контроля ММ характеристик и ингибированием полимеризации при попытке увеличить концентрацию агента ОПЦ. По отношению к ВСИ дибензилтретиокарбонат, напротив, проявляет себя достаточно эффективным агентом ОПЦ ($C_{\text{tr}} = 19$) [19]. В связи с этим в присутствии ВСИ

следует ожидать удовлетворительного качества контроля, как это наблюдалось при сополимеризации ВА с более активным бутилакрилатом ($r_{\text{ВА}} = 0.01$ и $r_{\text{бутилакрилат}} = 5.38$), когда закономерности процесса были близки к гомополимеризации ВА [29].

Сополимеризация ВСИ с ВА в присутствии БТК при “неблагоприятном” составе исходной мономерной смеси, содержащей 75 мол. % ВА, приводит к получению полимеров, характеризующихся более узким ММР по сравнению с традиционной радикальной полимеризацией и молекулярной массой, зависящей от концентрации БТК (рис. 1). С повышением концентрации БТК хроматограммы сдвигаются в область меньших ММ, причем только при $[\text{БТК}] = 8.8 \times 10^{-3}$ моль/л молекулярно-массовое распределение становится узким и унимодальным.

Основным признаком ОПЦ-полимеризации является увеличение ММ с конверсией мономеров. При ОПЦ-сополимеризации ВСИ с ВА в массе хроматограммы образцов, полученных при различной продолжительности полимеризации (табл. 1), сдвигаются в область больших значений ММ с увеличением конверсии мономеров (рис. 2), что также подтверждается значениями ММ, полученными из спектров ЯМР ^1H полимеров при сравнении интегральных интенсивностей сигналов, относящихся к фенильным протонам концевых бензильных групп и остальным протонам мономерных звеньев. Хроматограммы в основном унимодальны.

Кинетика сополимеризации ВСИ и ВА изучена методом спектроскопии ЯМР ^1H . Понятно, что изучить сополимеризацию в массе мономеров таким способом не представлялось возможным, и мониторинг проводился в растворах концентрацией порядка 10% в ДМСО- d_6 (это достаточно точно соответствует соотношению ВСИ : ДМСО = 1 : 14, для которого определены константы сополимеризации [25]). Следовательно, при интерпретации полученных данных надо учитывать зависимость относительных активностей мономеров от среды. Поскольку интерес представляет поведение системы в условиях эффективного контроля, концентрация БТК была достаточно высокой: 2×10^{-2} моль/л и во всех экспериментах превышала концентрацию ДАК примерно в 25 раз.

С увеличением доли ВА в мономерной смеси брутто скорость сополимеризации и выходы полимера резко снижаются, так что при содержании ВА 50 мол. % достижение сколько-нибудь интересного с практической точки зрения выхода невозможно (рис. 3). Скорость расходования ВСИ и ВА меняется с ходом полимеризации. При содержании ВСИ 62.5 мол. % и более первоначально быстрое вхождение ВСИ в полимерные цепи приводит к снижению его концентрации так, что,

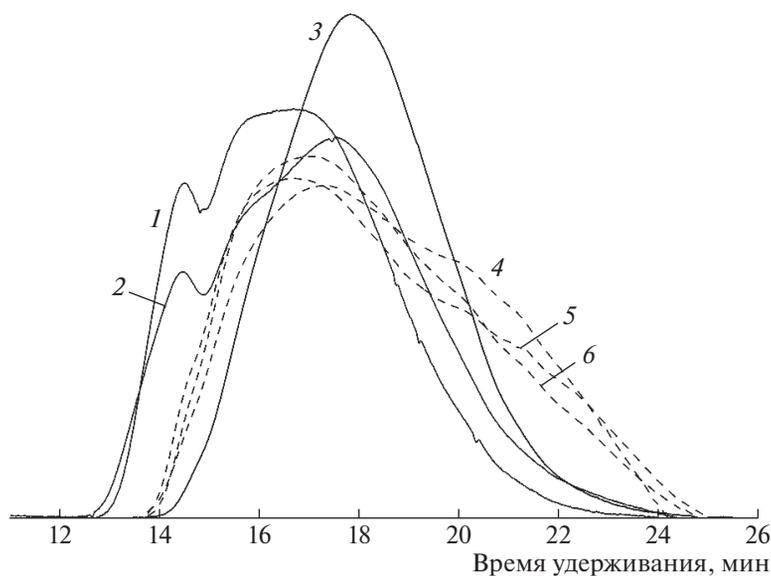


Рис. 1. Хроматограммы сополимеров ВСИ с ВА, полученных на предельных конверсиях при 70°C, в присутствии БТК при полимеризации в массе мономерной смеси ВСИ : ВА = 25 : 75, [БТК] × 10³ = 1.8 (1), 4.5 (2), 8.8 моль/л (3); [ДАК] = 8.6 × 10⁻⁴ моль/л, а также в условиях классической радикальной полимеризации в ДМСО для смесей ВСИ : ВА = 25 : 75 (4), 50 : 50 (5) и 75 : 25 мол. % (6).

начиная с определенного момента, скорость расходования ВА становится выше (рис. 4).

До определенной конверсии происходит обогащение цепей полимера звеньями ВСИ, но после изменения соотношения концентраций мономеров в сторону увеличения доли ВА содержание ВСИ в сополимере незначительно снижается (рис. 5). Скорость расходования БТК можно считать мерой его эффективности как передатчика цепи. В изученном диапазоне составов мономер-

ной смеси БТК расходуется тем быстрее, чем выше содержание ВСИ, но независимо от состава смеси за 6 ч синтеза происходит почти полное исчерпание БТК (рис. 6).

На основании данных об изменении состава сополимера с ходом реакции при разном составе мономерной смеси возможна оценка констант сополимеризации. Методами Езриелева–Брохиной–Роскина [30] и Келена–Тьюдоша [31, 32] были рассчитаны константы сополимеризации ви-

Таблица 1. Характеристики сополимеров N-винилсукцинимид с винацетатом, полученных в присутствии БТК полимеризацией в массе мономерных смесей различного состава ([БТК] = 5 × 10⁻³ моль/л, [ДАК] = 1 × 10⁻³ моль/л, 70°C)

| Состав исходной мономерной смеси ВСИ : ВА, мол. % | Продолжительность полимеризации, ч | Выход сополимера, % | Содержание звеньев ВСИ в сополимере, мол. % | Теоретическая степень полимеризации | Степень полимеризации (по данным спектроскопии ЯМР ¹ H) |
|---|------------------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|--|
| 25 : 75 | 1.0 | 3.4 | 80 | 75 | 120 |
| | 2.5 | 17.5 | 83 | 380 | 450 |
| | 4.0 | 24.4 | 90 | 530 | 500 |
| 50 : 50 | 1.0 | 4.3 | 82 | 270 | 500 |
| | 2.5 | 29.5 | 85 | 560 | 640 |
| | 4.0 | 50.6 | 91 | 960 | 1060 |
| 75 : 25 | 1.0 | 34.1 | 89 | 580 | 700 |
| | 2.5 | 58.2 | 89 | 990 | 1270 |
| | 4.0 | 75.1 | 94 | 1170 | 1560 |

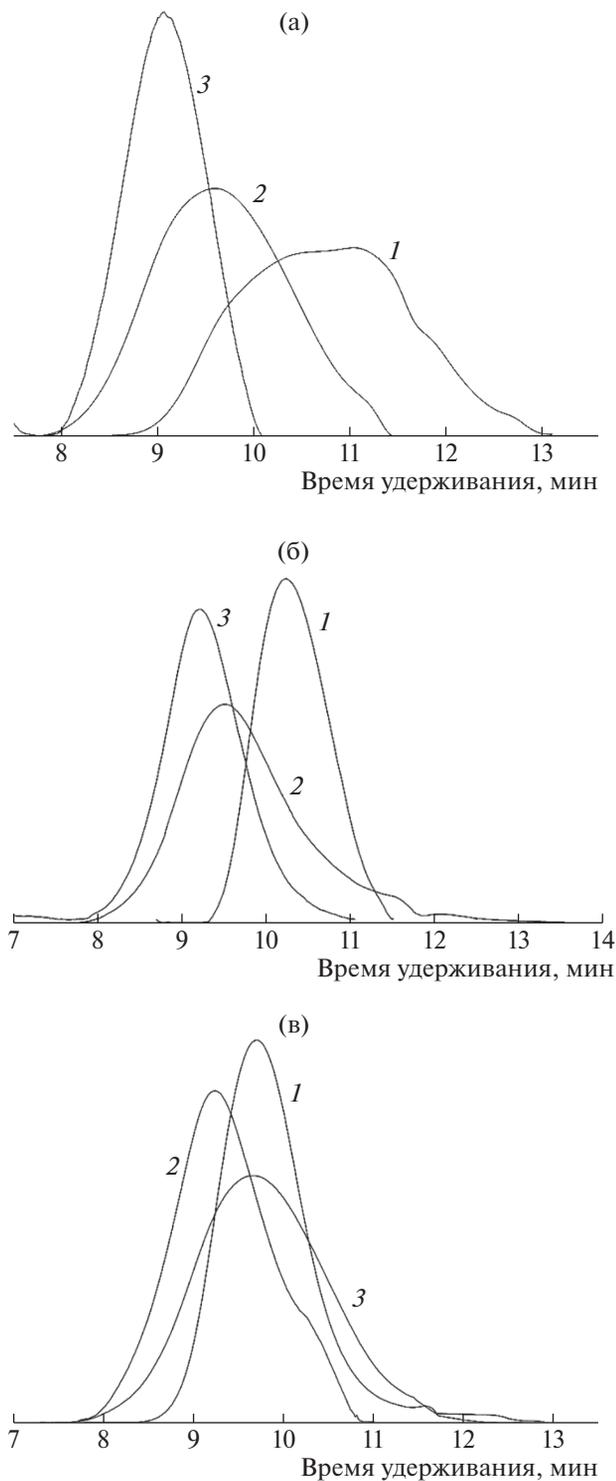


Рис. 2. Хроматограммы сополимеров ВСИ с ВА, полученных в присутствии БТК полимеризацией в массе мономерной смеси ВСИ : ВА = 25 : 75 (а), 50 : 50 (б), 75 : 25 мол. % (в), 70°С. Продолжительность полимеризации 1 (1), 2.5 (2) и 4 ч (3).

нилацетата и N-винилсукцинимид, которые составили: $r_{ВА} < 0$, $r_{ВСИ} = 0.77 \pm 0.09$ (метод Эзриелева–Брохиной–Роскина) и $r_{ВА} < 0$, $r_{ВСИ} = 0.79 \pm$

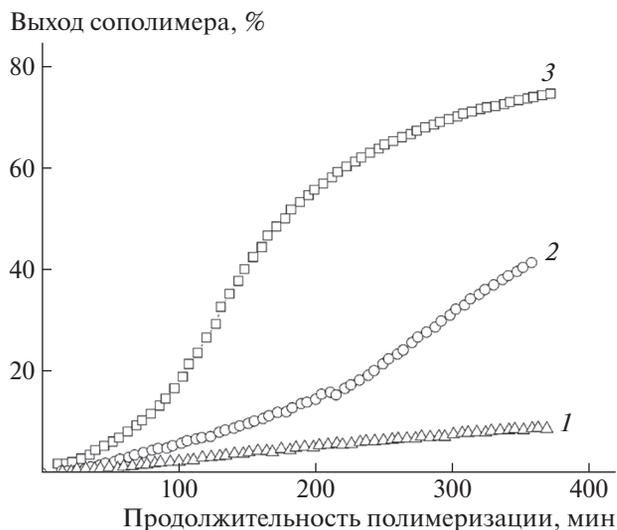


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции при сополимеризации ВСИ и ВА в ДМСО-d₆ в присутствии БТК. [ДАК] = 8.0×10^{-4} моль/л, [БТК] = 2×10^{-2} моль/л, 70°С. Состав исходной мономерной смеси ВСИ : ВА 50 : 50 (1), 62.5 : 37.5 (2) и 75 : 25 мол. % (3).

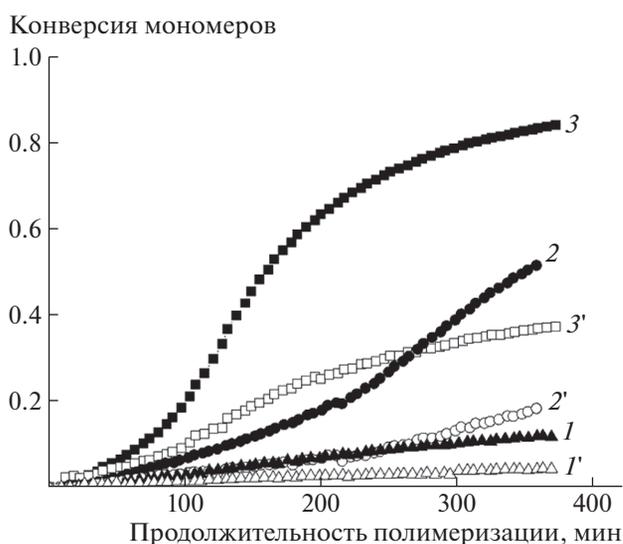


Рис. 4. Зависимость конверсии ВСИ (1–3) и ВА (1'–3') от продолжительности реакции при сополимеризации ВСИ и ВА в ДМСО-d₆ в присутствии БТК. [ДАК] = 8.0×10^{-4} моль/л, [БТК] = 2×10^{-2} моль/л, 70°С. Состав исходной мономерной смеси ВСИ : ВА 50 : 50 (1, 1'), 62.5 : 37.5 (2, 2') и 75 : 25 мол. % (3, 3').

± 0.09 (метод Келена–Тьюдоша) при учете данных, полученных в диапазоне выхода сополимера до 10% и $r_{ВА} < 0$, $r_{ВСИ} = 1.23 \pm 0.17$ (метод Эзриелева–Брохиной–Роскина) и $r_{ВА} < 0$, $r_{ВСИ} = 1.27 \pm 0.24$ (метод Келена–Тьюдоша) при учете данных, полученных в диапазоне выходов сополимера до 35%

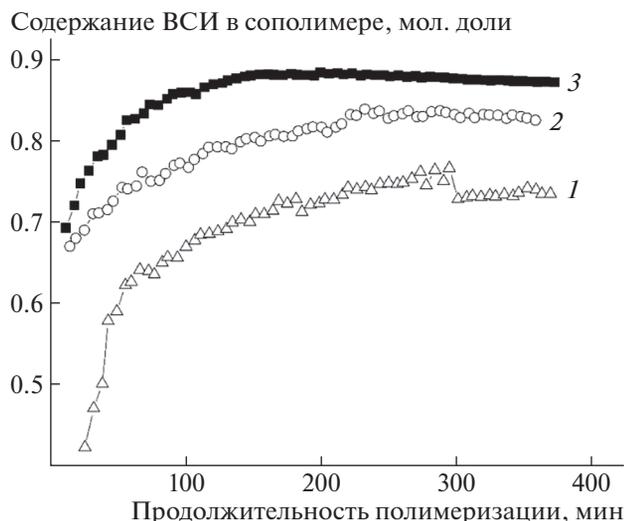


Рис. 5. Зависимость содержания звеньев ВСИ в сополимере от продолжительности реакции при сополимеризации ВСИ и ВА в ДМСО- d_6 в присутствии БТК. [ДАК] = 8.0×10^{-4} моль/л, [БТК] = 2×10^{-2} моль/л, 70°C. Состав исходной мономерной смеси ВСИ : ВА 50 : 50 (1), 62.5 : 37.5 (2) и 75 : 25 мол. % (3).

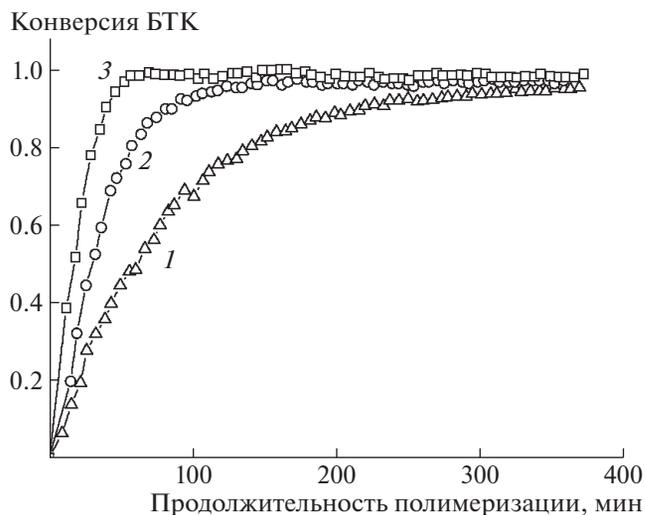


Рис. 6. Зависимость конверсии БТК от продолжительности реакции при сополимеризации ВСИ и ВА в ДМСО- d_6 в присутствии БТК. [ДАК] = 8.0×10^{-4} моль/л, [БТК] = 2×10^{-2} моль/л, 70°C. Состав исходной мономерной смеси ВСИ : ВА 50 : 50 (1), 62.5 : 37.5 (2) и 75 : 25 мол. % (3).

(метод Келена–Тьюдоша может применяться с достаточной точностью с использованием данных, полученных при конверсиях мономеров до 50% [32]). Отрицательное значение константы сополимеризации лишено физического смысла, однако может быть получено при формальном применении алгоритмов расчета. Такой результат можно интерпретировать как значение константы, близкое к нулю. Интересно, что в данном эксперименте, отличающемся от описанного ранее [25] тем, что в качестве растворителя использовали дейтерированный ДМСО, не наблюдалось инверсии активностей мономеров, и ВСИ проявлял заметно более высокую реакционную способность.

Знание констант сополимеризации предоставляет возможность оценки микроструктуры цепи сополимера. Для вероятностей образования диад M_1-M_1 (f_{11}), M_1-M_2 (f_{12}), M_2-M_1 (f_{21}) и M_2-M_2 (f_{22}) могут использоваться уравнения [33]

$$f_{11} = \frac{r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 + 2 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2}, \quad (2)$$

$$f_{12} = f_{21} = \frac{\frac{[M_1]}{[M_2]}}{r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 + 2 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2}, \quad (3)$$

$$f_{22} = \frac{r_2}{r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 + 2 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2} \quad (4)$$

На основе этих уравнений были выведены функции распределения вероятностей образования структур, состоящих из n последовательно соединенных звеньев каждого типа F_{1n} для мономера M_1 и F_{2n} для мономера M_2 [34]:

$$F_{1n} = f_{21} \left(\frac{f_{11}}{f_{11} + f_{12}} \right)^{n-1} \frac{f_{12}}{f_{11} + f_{12}} n, \quad (5)$$

$$F_{2n} = f_{12} \left(\frac{f_{22}}{f_{22} + f_{21}} \right)^{n-1} \frac{f_{21}}{f_{22} + f_{21}} n. \quad (6)$$

Зная f_{11} , f_{12} , f_{21} и f_{22} , можно вычислить среднюю длину блоков последовательно соединенных звеньев каждого типа [34]:

$$\bar{L}_1 = \frac{f_{11} + f_{12}}{f_{12}} \quad (7)$$

$$\bar{L}_2 = \frac{f_{22} + f_{21}}{f_{21}}. \quad (8)$$

Данные параметры микроструктуры были определены для сополимеров ВА с ВСИ, исходя из значений констант сополимеризации $r_{ВА} = 0.01$, $r_{ВСИ} = 0.79$. Замена отрицательного значения $r_{ВА}$ на любое число, близкое к нулю, приводит к оди-

Таблица 2. Основные параметры микроструктуры цепи сополимеров винилацетата и N-винилсукцинимид в зависимости от состава мономерной смеси

| Вид структуры | Содержание винилацетата (M_1) в мономерной смеси, мол. % | | | | | | | | |
|-------------------|--|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| f_{11} | 0 | 0 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0006 | 0.001 | 0.0018 | 0.0043 |
| $f_{12} = f_{21}$ | 0.110 | 0.194 | 0.260 | 0.314 | 0.358 | 0.396 | 0.427 | 0.454 | 0.477 |
| f_{22} | 0.780 | 0.612 | 0.480 | 0.372 | 0.283 | 0.208 | 0.145 | 0.090 | 0.0420 |
| \bar{L}_1 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.001 | 1.001 | 1.002 | 1.002 | 1.004 | 1.009 |
| \bar{L}_2 | 8.11 | 4.16 | 2.84 | 2.18 | 1.79 | 1.53 | 1.34 | 1.20 | 1.09 |

наковым результатам для f_{11} , $f_{12}(f_{21})$, f_{22} , F_{1n} , F_{2n} , \bar{L}_1 и \bar{L}_2 (табл. 2).

При интерпретации данных (табл. 2), полученных при высоком содержании ВСИ в мономерной смеси, не следует считать, что, например, при содержании ВСИ 90 мол. % в сополимере блоки преимущественно из 8 звеньев ВСИ чередуются с индивидуальными звеньями ВА. Распределение вероятностей образования последовательностей F_{1n} , F_{2n} широкое (рис. 7), и доля длинных блоков, содержащих десятки звеньев ВСИ, может быть существенной.

Поскольку в присутствии достаточного количества БТК сополимеризация ВСИ с ВА проходит в режиме “живых” цепей, результатом является получение градиентных сополимеров. Зная, как меняется состав мономерной смеси в ходе реакции, можно оценить изменение микроструктуры по длине цепи. Например, при сополимеризации мономерной смеси, содержащей 25 мол. % ВА, за 6 ч синтеза его доля возрастает до 57 мол. % благодаря быстрому расходованию ВСИ, что приводит к сокращению длины блоков ВСИ и увеличению содержания ВА на участках цепи, полученных на поздних стадиях процесса (рис. 8).



Рис. 7. Зависимость доли последовательностей звеньев ВСИ в цепи сополимера ВСИ с ВА от их длины. Содержание ВСИ в смеси 90 (1) и 80 мол. % (2).

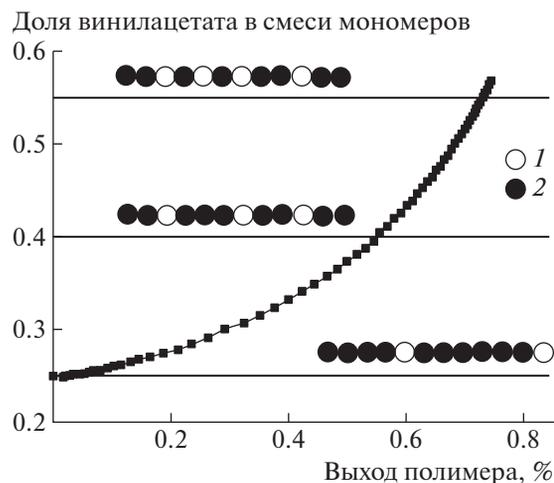
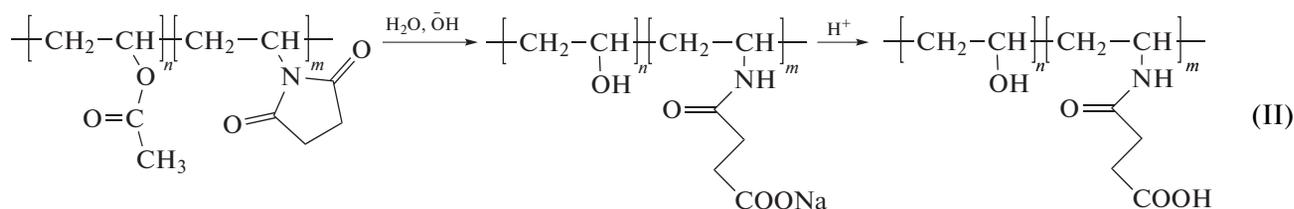


Рис. 8. Изменение соотношения мономеров при полимеризации смеси, содержащей 25 мол. % ВА с выходом полимера. Схематически изображена микроструктура цепи, соответствующая содержанию ВА 25, 40 и 55 мол. % в мономерной смеси. 1 — звенья ВА, 2 — звенья ВСИ.

При комнатной температуре сополимеры ВСИ с ВА легко подвергаются щелочному гидролизу, давая сополимеры N-виниламидоан-

тарной кислоты и винилового спирта после перевода полученных полимеров в кислотную форму:



Протекание гидролиза и дальнейший переход полимера из солевой формы в кислотную подтвержден анализом ИК-спектров сополимеров ВСИ–ВА, N-виниламидоантарная кислота(Na)–виниловый спирт и N-виниламидоантарная кислота–виниловый спирт (рис. 9). В спектре исходного сополимера ВСИ–ВА имеются полосы поглощения, соответствующие симметричным $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1768 \text{ см}^{-1}$ (плечо на интенсивной полосе 1731 см^{-1}) и асимметричным $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1693 \text{ см}^{-1}$ валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ в сукцинимидном цикле, валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ винилацетатного звена $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1731 \text{ см}^{-1}$, валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ -связи $\nu_{\text{C}-\text{N}} = 1369 \text{ см}^{-1}$, валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в составе

сложноэфирной группы $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1229 \text{ см}^{-1}$. После гидролиза в спектре сополимера N-виниламидоантарная кислота(Na)–виниловый спирт появляются характеристические полосы валентных колебаний OH -связей $\nu_{\text{OH}} = 3267 \text{ см}^{-1}$ и NH -связи $\nu_{\text{NH}} = 3082 \text{ см}^{-1}$ (широкие сигналы в области $3000-3600 \text{ см}^{-1}$). После раскрытия сукцинимидного цикла в спектре наблюдаются валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в составе амидного фрагмента $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1637 \text{ см}^{-1}$ и в составе карбоксильной группы $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1562 \text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса $\delta_{\text{NCH}} = 1403 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям амидного фрагмента. При переводе сополимера в кислотную форму положение полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в составе амидного фрагмента практически не меняется $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1629 \text{ см}^{-1}$, а полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы сдвигается в область больших волновых чисел $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1714 \text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний групп OH и связи NH сохраняются в области $3000-3600 \text{ см}^{-1}$, но у полосы $\nu_{\text{OH}} = 3278 \text{ см}^{-1}$ появляется плечо около 3400 см^{-1} , что является следствием наложения полос, относящихся к OH карбоксильной группы и OH звена винилового спирта. Интенсивная полоса деформационных колебаний амидного фрагмента $\delta_{\text{NCH}} = 1405 \text{ см}^{-1}$ также практически не меняет своего положения.

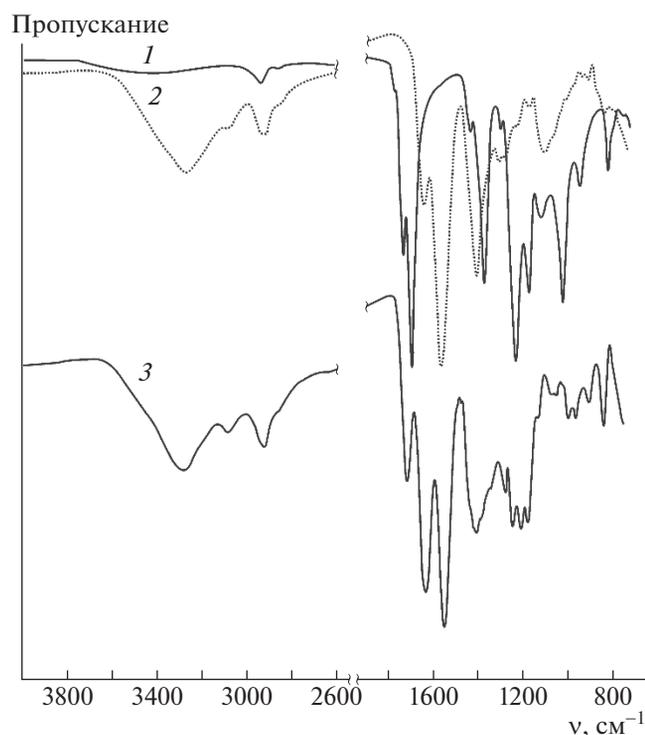


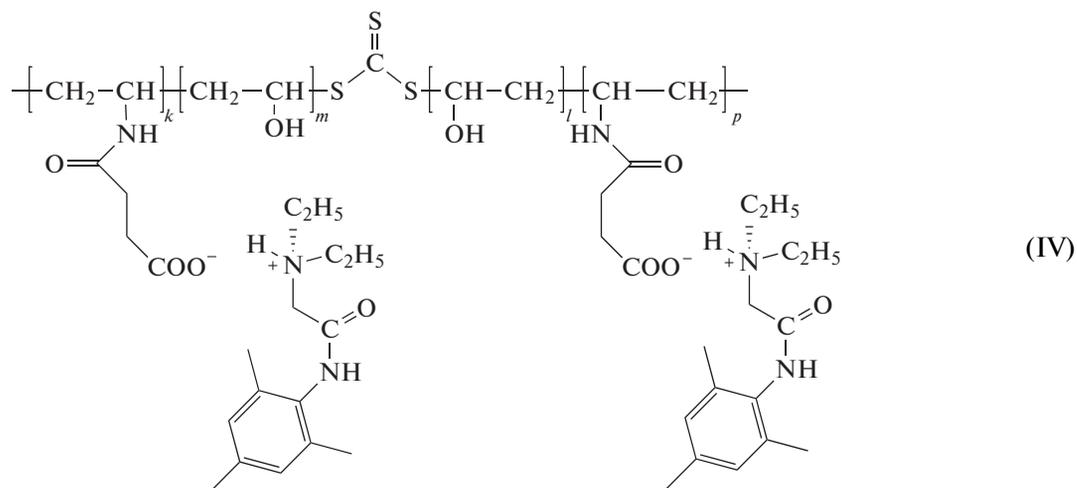
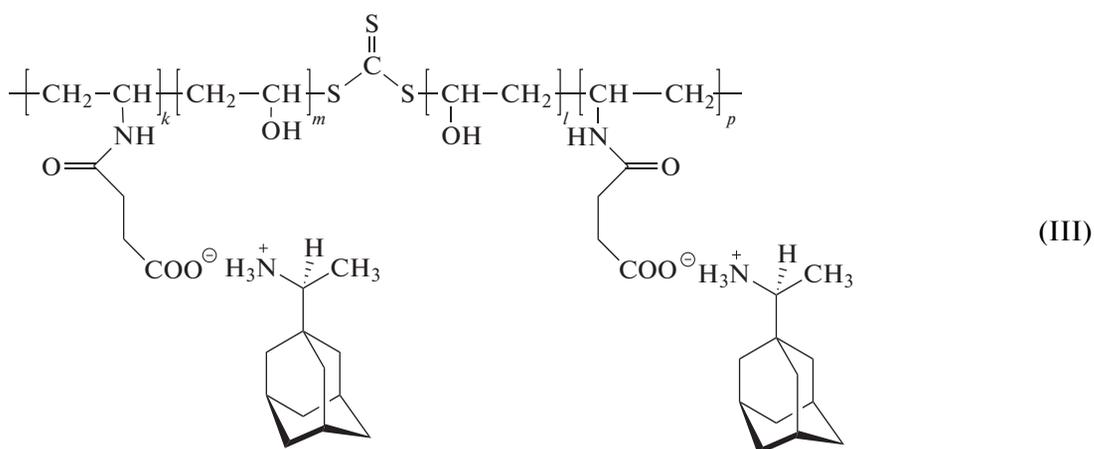
Рис. 9. ИК-спектры сополимеров ВСИ–ВА (1), N-виниламидоантарная кислота (Na)–виниловый спирт (2) и N-виниламидоантарная кислота–виниловый спирт (3).

Для подтверждения соответствия полученных матриц требованиям, предъявляемым к медицинским полимерам, было проведено исследование их биологической активности в средах, содержащих бактериальные культуры *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*. Вокруг коллоидов, заполненных растворами концентрации $0.001-0.1 \text{ мг/мг H}_2\text{O}$ сополимеров N-виниламидоантарной кислоты с виниловым спиртом, содержащих 35–51 мол. % звеньев N-виниламидоантарной кислоты, не наблюдали зон отсутствия роста тест-культур бактерий, что свидетельствует об отсутствии биологической активности сополимера по отношению к исследованным типам бактерий. А так как рассматриваемые образцы оказались биологически пассивными в отноше-

нии *Escherichia-coli* – бактерий нормальной микрофлоры кишечника человека, с большой вероятностью они не окажут отрицательного воздействия и на полезную микрофлору кишечника человека.

Способность полученных водорастворимых полимеров N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта к иммобилизации низкомолекулярных лекарственных веществ-оснований изучена на примере ремантадина и тримекаина, имеющих в своем составе первичную и третичную аминогруппы соответственно. Для иммобилизации использовали образцы, полученные гидролизом сополимеров ВСИ–ВА, синтезированных в массе в присутствии БТК из мономерной смеси ВСИ : ВА = 25 : 75, хроматограммы которых

приведены на рис. 1. Сополимеры содержали 35, 46 и 51 мол. % звеньев N-виниламидоантарной кислоты, что является разумным для количества якорных групп. Оба лекарственных вещества не растворяются в воде, но при совмещении их с водными растворами сополимеров N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта с концентрацией 0.01 осново-моль/л, взятых из расчета 10%-ного мольного избытка звеньев N-виниламидоантарной кислоты по отношению к аминогруппам лекарственного вещества, происходит их растворение и переход в раствор, что связано с образованием ионной связи между лекарственным веществом-основанием и полимерной матрицей:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение сополимеризации N-винилсукцинимид с винилацетатом в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации в присутствии дибензилтретиокарбоната позволяет получить композиционно

однородные узкодисперсные сополимеры с контролируемой молекулярной массой, удовлетворяющей требованиям, которые предъявляются к полимерам, применяемым в составе лекарственных средств. N-винилсукцинимид характеризуется большей активностью, чем винилацетат, как при сополимеризации в массе мономеров, так и в

растворе в дейтерированном диметилсульфоксиде.

Водорастворимые сополимеры N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта, не проявляющие бактерицидной активности на моделях бактериальных культур *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, а также *Escherichia coli* – родственной нормальной микрофлоре кишечника, получают щелочным гидролизом сополимеров N-винилсукцинимидов с винилацетатом с последующим переводом в кислотную форму. На их основе могут быть получены водорастворимые формы маслорастворимых активных фармацевтических ингредиентов, например ремантадина и тримекаина.

Авторы выражают благодарность С.Г. Изотовой СПбГТИ(ТУ), за анализ данных ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание 0785.00.X6019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringsdorf H. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. V. 51. № 1. P. 135.
2. Bader H., Ringsdorf H., Schmidt B. // Angew. Makromol. Chem. 1984. V. 123. № 1. P. 457.
3. Kopeček J. // Polim. Med. 1977. V. 7. № 3. P. 191.
4. Yang J., Kopeček J. // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials/ Ed. by S. Kobayashi, K. Müllen. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014.
5. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. Л.: Медгиз, 1962.
6. Duncan R. // J. Controll. Release. 2014. V. 190. P. 371.
7. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2013. Т. 19(43). С. 55.
8. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Aust. J. Chem. 2005. V. 58. № 6. P. 379.
9. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. № 8. P. 985.
10. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
11. RAFT Polymerization: Methods, Synthesis, and Applications / Ed. G. Moad, E. Rizzardo. Wiley-VCH GmbH, 2021.
12. Duncan R. // Nat. Rev. Drug Discovery. 2003. V. 2. P. 347.
13. Fraser J.R.E., Laurent T.C., Pertoft H., Baxter E. // Biochem. J. 1981. V. 200. P. 415.
14. Nikolaev A.F., Ushakov S.N., Krasnosel'skaya I.G. // Russ. Chem. Bull. 1959. V. 8. № 9. P. 1564.
15. Даниэль Н.В., Николаев А.Ф. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 465.
16. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
17. Nozakura S.-I., Morishima Y., Murahashi S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. № 10. P. 2781.
18. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
19. Sivtsov E.V., Gostev A.I., Parilova E.V., Dobrodumov A.V., Chernikova E.V. // Polymer Science C. 2015. V. 57. № 1. P. 110.
20. Levit M., Vdovchenko A., Dzhezha A., Zashikhina N., Katernyuk E., Gostev A., Sivtsov E., Lavrentieva A., Tenikova T., Korzhikova-Vlakh E. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22 (21). № 11457.
21. Pat. 6369158B1 USA. 2002.
22. Куличенко Е.О., Андреева О.А., Лукашук С.П., Мазурин М.В. // Фармация и фармакология. 2015. № 4 (11). С. 4.
23. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Мишкилеева Л.С. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 287.
24. Furukawa J., Tsuruta T., Fukutani H., Yamamoto N., Shiga M. // J. Soc. Chem. Industry, Jpn. 1957. V. 60. № 3. P. 353.
25. Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Баранова С.А., Пляшечник Н.И., Смирнова Г.А., Обухова С.В., Байденко И.В., Степанов Е.М., Глуценко И.Н., Андреева Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2639.
26. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Лепшина Е.М., Лаврова Т.В. // Журн. прикл. хим. 1992. Т. 65. № 9. С. 2111.
27. Лавров Н.А. // Журн. прикл. хим. 1994. Т. 67. № 9. С. 1547.
28. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Golubev V.B., Garina E.S. // Polymer Science B. 2011. V. 53. N. 7–8. P. 437.
29. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Garina E.S., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 7–8. С. 349.
30. Ezrielev A.I., Brokhina E.L., Roskin E.S. // Polym. Sci. A. 1969. V. 11. № 8. P. 1670.
31. Tüdös F., Kelen T., Földes-Berezhnykh T., Turcsányi B. // React. Kinet. Catal. Letter. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
32. Rao S.P., Ponratnam S., Kapur S.L., Iyer P.K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 513.
33. Гундин Л.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
34. Wall F.T. // J. Am. Chem. Soc. V. 66. № 12. P. 2050.

УДК 541.64:537.6:539.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МЯГКИХ ИЗОТРОПНЫХ И АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

© 2022 г. С. А. Костров^{a,b}, В. В. Городов^{a,b,c}, А. М. Музафаров^{a,b,c}, Е. Ю. Крамаренко^{a,*}^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Россия^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Синтезированы магнитоактивные эластомеры на основе полидиметилсилоксана и магнитных микрочастиц карбонильного железа с различным распределением магнитного наполнителя внутри полимерной матрицы. Получены серии “мягких” изотропных и анизотропных (синтезированных во внешнем магнитном поле) образцов без добавления низкомолекулярного пластификатора с концентрацией магнитных частиц 50–83 мас. %. Изучены их вязкоупругие свойства в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл. Показано, что значения компонент динамического модуля упругости анизотропных образцов более чем в 2 раза выше, чем у изотропных аналогов, вместе с тем их относительный рост в магнитном поле примерно одинаков. При этом тангенс угла механических потерь значительно падает при приложении магнитного поля, достигая значения 0.1 для композитов с высоким содержанием магнитных частиц.

DOI: 10.31857/S2308113922700231

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это композитные материалы, состоящие из магнитных частиц, помещенных внутрь полимерной матрицы, которые объединяют в себе упругие свойства полимерной матрицы и магнитные свойства частиц наполнителя [1–4]. Такие материалы чувствительны к магнитному полю: при приложении внешнего магнитного поля магнитные частицы выстраиваются в упорядоченные структуры, направленные вдоль линий поля [5, 6]. Вследствие изменения распределения магнитного наполнителя могут значительно меняться и многие свойства материала в магнитном поле: модуль упругости, размеры материала, его электрические свойства и т.д. [3, 4, 7–13]. Таким образом, МАЭ представляют собой класс материалов, свойствами которых можно управлять удаленно регулированием внешнего магнитного поля.

Одним из перспективных направлений исследования МАЭ является создание анизотропных магнитных композитов. При синтезе материала можно сформировать ориентированный профиль распределения магнитных частиц, если, напри-

мер, проводить вулканизацию эластомера во внешнем магнитном поле [14–27] или, в случае достаточно крупного магнитного наполнителя, профиль можно задать механически [28]. Свойства таких материалов с ориентированной структурой наполнителя будут зависеть от направления и отличаться от изотропных аналогов. Так, анизотропный материал обычно имеет гораздо более высокую проводимость вдоль направления ориентации агрегатов магнитных частиц, чем изотропный аналог, и вообще может проводить постоянный ток, в то время как изотропный материал является изолятором [14]. Способность материала к деформации также сильно зависит от характера распределения магнитных частиц в полимерной матрице [9]. Наличие ориентированной структуры магнитного наполнителя приводит к различию значений модуля Юнга при приложении нагрузки вдоль и поперек направления цепочек магнитных частиц [4, 6]. Задавая определенный профиль ориентации цепочек магнитного наполнителя, можно создать материал с выделенной плоскостью сдвига так, что упругие модули в противоположных направлениях сдвига будут различаться на 20–40% [15]. При создании

магнитных композитов, содержащих несколько типов наполнителей различного размера, наиболее мелким частицам проще упаковываться в цепочечных структурах, формируемых при синтезе [16]. Анизотропный профиль распределения магнитного наполнителя выступает одним из основных способов “программирования” движения материала в магнитном поле; это необходимо для создания роботов, управляемых внешним магнитным полем [17–20].

Существует ряд экспериментальных трудов, посвященных сравнению механических [21–23] и магнитомеханических свойств изотропных и анизотропных МАЭ с начальным модулем упругости >500 кПа [24–27]. Начальный модуль упругости у анизотропных материалов всегда выше, чем у изотропных аналогов, при этом чем выше значение магнитного поля, в котором создавались анизотропные материалы, тем существеннее эта разница. Анизотропные материалы также демонстрируют больший относительный рост упругого модуля в магнитном поле.

В ряде теоретических работ [29–32] был проведен расчет прироста модуля упругости, вызванного магнитными взаимодействиями частиц в различных решеточных моделях распределения магнитных частиц, что соответствует изотропным образцам, и в цепочечной модели, что соответствует анизотропным образцам. Здесь также предсказан больший магнитный отклик у анизотропных образцов, и это согласуется с экспериментом. Однако прирост модуля упругости описывается только взаимодействиями между магнитными частицами и не учитывает изменение структуры наполнителя в магнитном поле. Данный подход справедлив для изначально жестких материалов, поскольку такая полимерная среда препятствует перемещению магнитных частиц. Магнитоупругие свойства анизотропных МАЭ на основе мягких полимерных матриц, в которых перестройка магнитных частиц может быть значительной, в литературе освещены слабо. Например, в работе [33] сравнивались магнитореологические свойства изотропных и анизотропных магнитных композитов на основе относительно “мягкой” силиконовой матрицы и карбонильного железа. При начальных значениях модуля материала 30–40 кПа разница между ростом упругого модуля изотропного и анизотропного материалов в магнитном поле была незначительной – 420 и 450% соответственно. В работе [34] изучены изотропные и анизотропные МАЭ на основе ПДМС с начальным модулем 3–20 кПа и с концентрацией карбонильного железа 70 и 80 мас. %. Показано, что значения относительного роста модуля упругости изотропных и анизотропных МАЭ в магнитном поле близки.

Особенностью данного исследования является синтез мягких композитов без добавления низкомолекулярного пластификатора, который тради-

ционно используют для разбавления системы и достижения низких значений модуля упругости материала. Ранее было продемонстрировано [35], что введение в состав полимерных сеток боковых цепей, которые не являются эластически активными, но при этом снижают плотность сшивок сетки (по аналогии с низкомолекулярными растворителями), позволяет отказаться от добавления силиконового масла при сохранении низких значений модуля упругости материала. Преимущество такого подхода заключается в снижении доли низкомолекулярного компонента и расширении диапазона практического применения материала. Кроме того, предполагается, что процессы взаимодействия и изменения структуры магнитного наполнителя под действием магнитного поля и механической нагрузки будут зависеть от локальной подвижности среды, что, в свою очередь, скажется на магнитомеханическом отклике материала. В настоящей работе на основе новых сеток с боковыми цепями впервые получены анизотропные МАЭ путем синтеза во внешнем магнитном поле и проведен сравнительный анализ их магнитореологического отклика.

Цель данной работы – синтез магнитоактивных эластомеров, сравнительный анализ их магнитомеханического поведения при изотропном и анизотропном распределении магнитных частиц в полимерной матрице в широком диапазоне концентрации магнитного наполнителя от 50 до 83 мас. %.

МАТЕРИАЛЫ

Использовали следующие реагенты и вспомогательные вещества: 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксан (D_3), 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан (D_4) и винилдиметилхлорсилан фирмы “ABCRC”; 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и раствор гексахлорплатиновой кислоты 7% в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) фирмы “Sigma-Aldrich”; сульфокатионитную смолу марки “СТ-175” (“Purolite”); 2.7 моль/л раствора *n*-бутиллития в толуоле (“Acros”); гексан и тетрагидрофуран фирмы “Русхим.ру”; толуол (“Химпромторг”); α,ω -дивинилполидиметилсилоксан марки “ДВК-5” и полиметилгидросилоксан марки “П-804” фирмы “Пента-91”; карбонильное железо марки “Р-20” (“Спектр-Хим”). Толуол и ТГФ подвергали сушке над металлическим натрием и дистилляции, остальные указанные вещества применяли без дополнительной очистки.

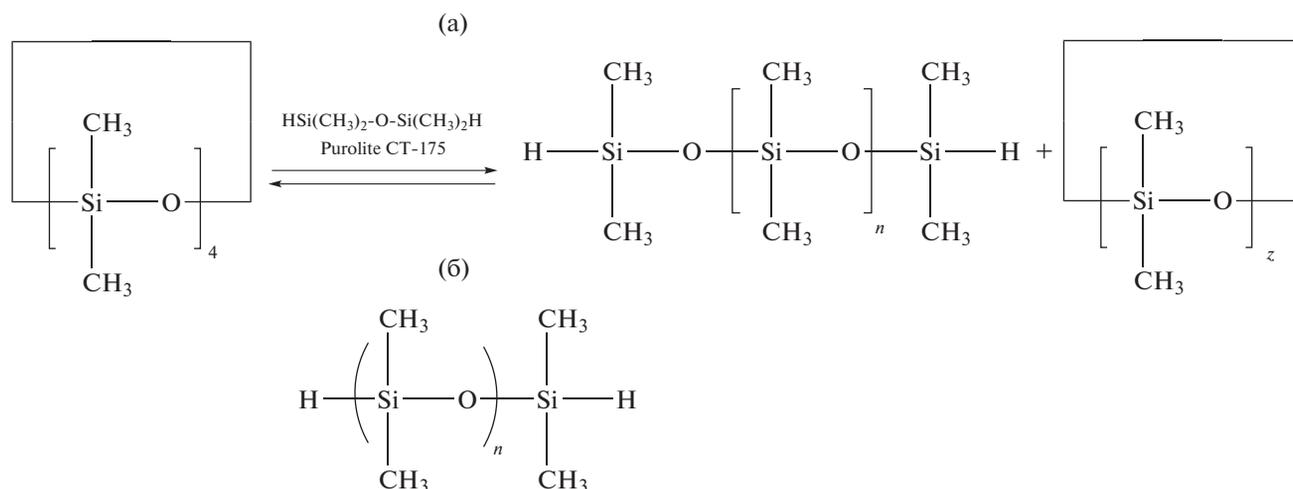
СИНТЕЗ

Бифункциональные ПДМС

Катионная полимеризация. Получение телехелового гидридсодержащего ПДМС. В одnogорлую колбу, объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 50 г (0.1689 моля)

1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана (D_4) и 11.32 г (0.0845 моля) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, после чего добавляли 1.84 г сульфокатионитной смолы марки "СТ-175". Перемешивали в блоке в течение 15–18 ч при температуре 70°C. Затем растворяли полученную смесь в гексане и пропускали через фильтровальную бумагу для избавления от остатков сульфокатионитной смолы. Упаривали на роторном испарителе. Для избавле-

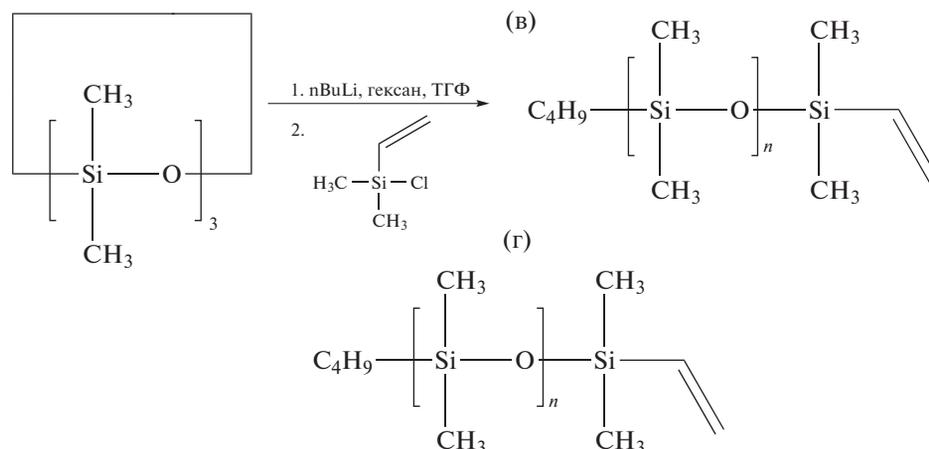
ния от циклических продуктов переосадили из толуола в этанол и отгоняли оставшиеся низкомолекулярные вещества при 1 мм рт.ст. и температуре 130°C. Выход реакции составил 85%, продукта – 52.12 г. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H}): 0.08 м.д. (с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.71 м.д. (т, SiH). ГПХ: $M_n = 1.7 \times 10^3$, $M_w = 2.3 \times 10^3$, $D = 1.38$. Ниже представлена схема синтеза (а) и формула конечного продукта (б):



Монофункциональные ПДМС

Анионная полимеризация. В одностороннюю колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, находящуюся в инертной среде, загружали 100 г (0.4495 моля) гексаметилциклотрисилоксана (D_3), 250 мл толуола и 27 мл 2.7 моль/л раствора *n*-бутиллития в толуоле и перемешивали в течение 10 ч. Далее приливали 150 мл ТГФ и перемешивали в течение 6 ч, после чего добавляли 19 мл (0.138 моля) винилдиметилхлорсилана и перемешивали еще 10 ч. Пропускали через фильтровальную бумагу, упаривали и отгоняли низко-

молекулярные продукты реакции при 1 мм рт.ст. и температуре 130°C. Выход реакции составил 85%, продукта – 90 г. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H}): 6.19–5.67 м.д. (м, 3H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.34–1.26 м.д. (м, 5H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.89 м.д. (т, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.54 м.д. (м, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.08 м.д. (с, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$). ГПХ: $M_n = 4.7 \times 10^3$, $M_w = 5.2 \times 10^3$, $D = 1.10$. Представлена схема синтеза (в) и формула конечного продукта (г):



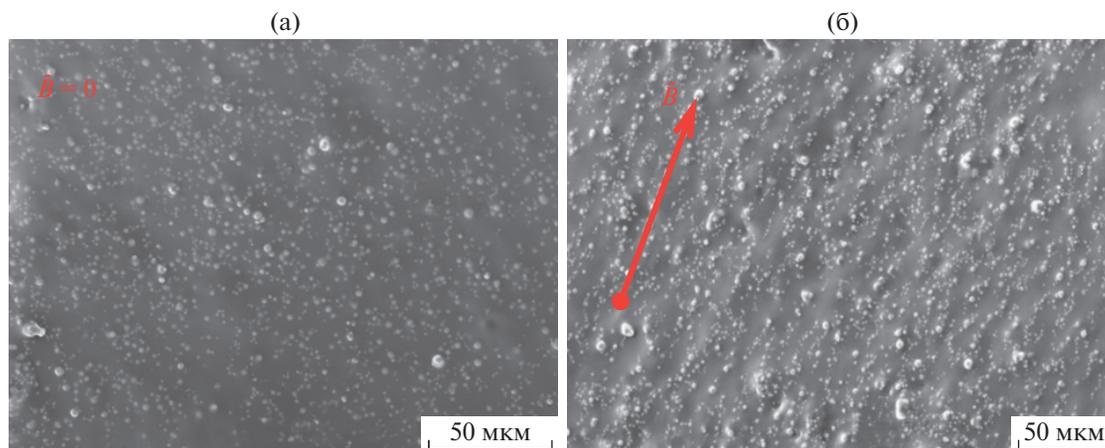


Рис. 1. СЭМ-изображения среза изотропного (а) и анизотропного образца (б), содержащего 75 мас. % магнитного наполнителя.

Полимерная матрица

Состав композиции: 8.0 г α,ω -дивинилполидиметилсилоксана марки “ДВК-5”, 0.2584 г теллурового гидридсодержащего ПДМС, 0.0792 г полиметилгидросилоксана марки “П-804”, 2.4344 г монофункционального ПДМС.

Полимерную матрицу на основе ПДМС для магнитных композиций синтезировали по ранее описанной методике [35]. Особенностью такой матрицы можно назвать отсутствие низкомолекулярных пластификаторов и присутствие монофункционального винил-содержащего ПДМС, который при добавлении катализатора прививается к сшивающему агенту в качестве боковых цепей. При этом удается получить мягкие матрицы, поскольку боковые цепи не являются эластически активными, но в то же время эффективно разбавляют систему. Важно, что в отличие от низкомолекулярного масла боковые цепи в качестве разбавителя не имеют тенденцию выпотевания из материала с течением времени, так как они связаны с матрицей химической связью.

После смешивания всех полимерных компонент и магнитного наполнителя проводили дегазацию смеси для вулканизации, чтобы удалить попавшие при перемешивании пузырьки воздуха. Затем смесь для вулканизации заливали в закрытую форму, которую помещали в нагревательный шкаф с установленной температурой 80°C для проведения вулканизации. Для создания серии анизотропных МАЭ форму, содержащую смесь для вулканизации, дополнительно располагали между двумя постоянными неодимовыми магнитами диаметром 50 мм. Образцы для измерений имели форму плоских дисков диаметром 20 мм и высотой 1 мм. В процессе вулканизации анизо-

тропных образцов магнитное поле величиной 0.23 Тл направляли перпендикулярно плоскости диска. Таким образом, получали две серии образцов МАЭ с концентрацией карбонильного железа 50, 60, 65, 70, 75, 80, 83 мас. % (или 11, 16, 19, 23, 27, 33, 38 об. %): изотропные и анизотропные образцы с вертикальным направлением цепочек магнитного наполнителя. На рис. 1 представлены изображения среза образцов при обычном синтезе и при синтезе образца в магнитном поле, выполненные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что магнитные частицы внутри образца, синтезированного в магнитном поле, образуют вытянутые цепочки. Направление цепочек совпадает с направлением магнитного поля, прикладываемого при синтезе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГПХ-анализ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “LC-20AT” фирмы “Shimadzu” (Япония), рефрактометр “Smartline RI 2300” и термостат “Jetstream 2 Plus” фирмы “Knauer” (Германия). Температура термостата составляла 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюентом служил толуол + 2% ТГФ, скорость потока соответствовала 1.0 мл/мин. Колонки 300 \times 7.8 мм, сорбент “Phenogel” (“Phenomenex”, США) 5 мкм, поры от 10^3 до 10^5 Å. Калибровку колонок выполняли относительно полистирольных стандартов “Agilent” (США). Обработку хроматограмм и расчет молекулярно-массовых параметров осуществляли согласно программе МультиХром для Windows, версия 1.6 (ГПХ; “Амперсэнд”, Россия).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “BrukerWP-250 SY” (Германия); раствори-

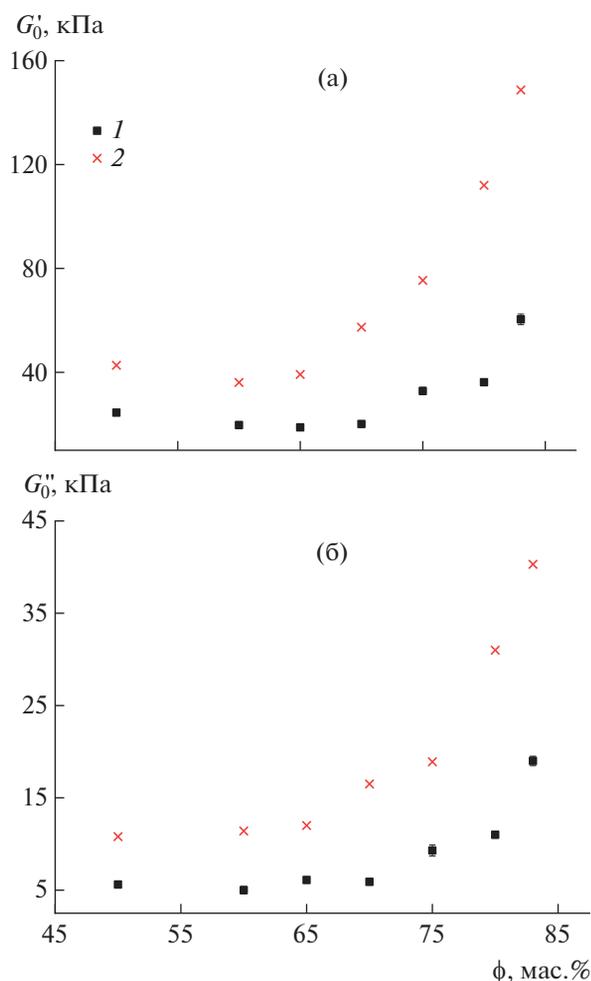


Рис. 2. Зависимости действительной (а) и мнимой компоненты динамического модуля упругости (б) изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) от концентрации магнитного наполнителя при амплитуде сдвиговых колебаний $\gamma_0 = 0.1\%$ и частоте колебаний $\omega = 10$ рад/с.

телем служил CDCl_3 , для просмотра и обработки спектров применяли программу “ACD LABS”.

Для проведения микроскопии использовали настольный растровый электронный микроскоп “JEOL JSM-6000PLUS” с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром “JED-2300”.

Магнитомеханические свойства МАЭ определяли с помощью реометра “Anton Paar Physica MCR 302” с измерительной системой “плоскость–плоскость” и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, снабженной электромагнитом. Образец МАЭ помещали между измерительной головкой и плоскостью подложки. К образцу прикладывали сдвиговые осцилляции, деформация которых изменяется по гармоническому закону $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$, где

γ – деформация, γ_0 – амплитуда деформации, ω – частота колебаний. Устанавливали отклик образца на деформацию: его сдвиговый модуль упругости G' , отвечающий за упругий отклик, и сдвиговый модуль потерь G'' , отвечающий за вязкий отклик образца, а также нормальную силу, с которой образец действует на верхнюю плоскость. Измерения проводили при комнатной температуре. Степень поджатия образцов во всех экспериментах составляла $F_N \sim 5$ Н. Определение амплитудных зависимостей выполняли при фиксированной частоте колебаний $\omega = 10$ рад/с в диапазоне амплитуд $\gamma_0 = 0.02$ – 20.0% . Измерения зависимости упругих модулей образцов от величины магнитного поля осуществляли в режиме линейной вязко-упругости при фиксированной амплитуде колебаний $\gamma_0 = 0.1\%$ и частоте $\omega = 10$ рад/с. Магнитный отклик материалов устанавливали в однородном магнитном поле $B = 1$ Тл, приложенном перпендикулярно к плоскости образца, т.е. при проведении экспериментов с анизотропными образцами направление внешнего магнитного поля совпадало с направлением ориентации цепочек магнитного наполнителя. Для изотропных МАЭ выполняли измерения для двух-трех образцов идентичного состава для усреднения полученных характеристик.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Зависимости компонент динамического модуля упругости G'_0 и модуля потерь G''_0 изотропных и анизотропных магнитных эластомеров от концентрации магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля представлены на рис. 2. Начальные модули полученных материалов составляют 20–150 кПа. Видно, что для всех значений концентрации анизотропные образцы имеют в ~ 2 – 3 раза более высокие показатели динамического модуля, чем для изотропных аналогов, что согласуется с ранее полученными результатами [15, 22, 25–27, 30, 33].

На рис. 3 показаны зависимости максимальных значений модуля упругости G'_{max} и модуля потерь G''_{max} образцов, измеренных в магнитном поле $B = 1$ Тл, а также относительного прироста модулей, который определялся как $\Delta G_r = \frac{G'_{max} - G'_0}{G'_0}$, от концентрации наполнителя. Как и в отсутствие магнитного поля, модуль упругости анизотропных композитов оказывается больше, чем у изотропных аналогов, и превышает 1.5 МПа для высоконаполненных образцов. При этом в пределах погрешности, обусловленной погрешностями измерения модуля в поле и без поля, можно

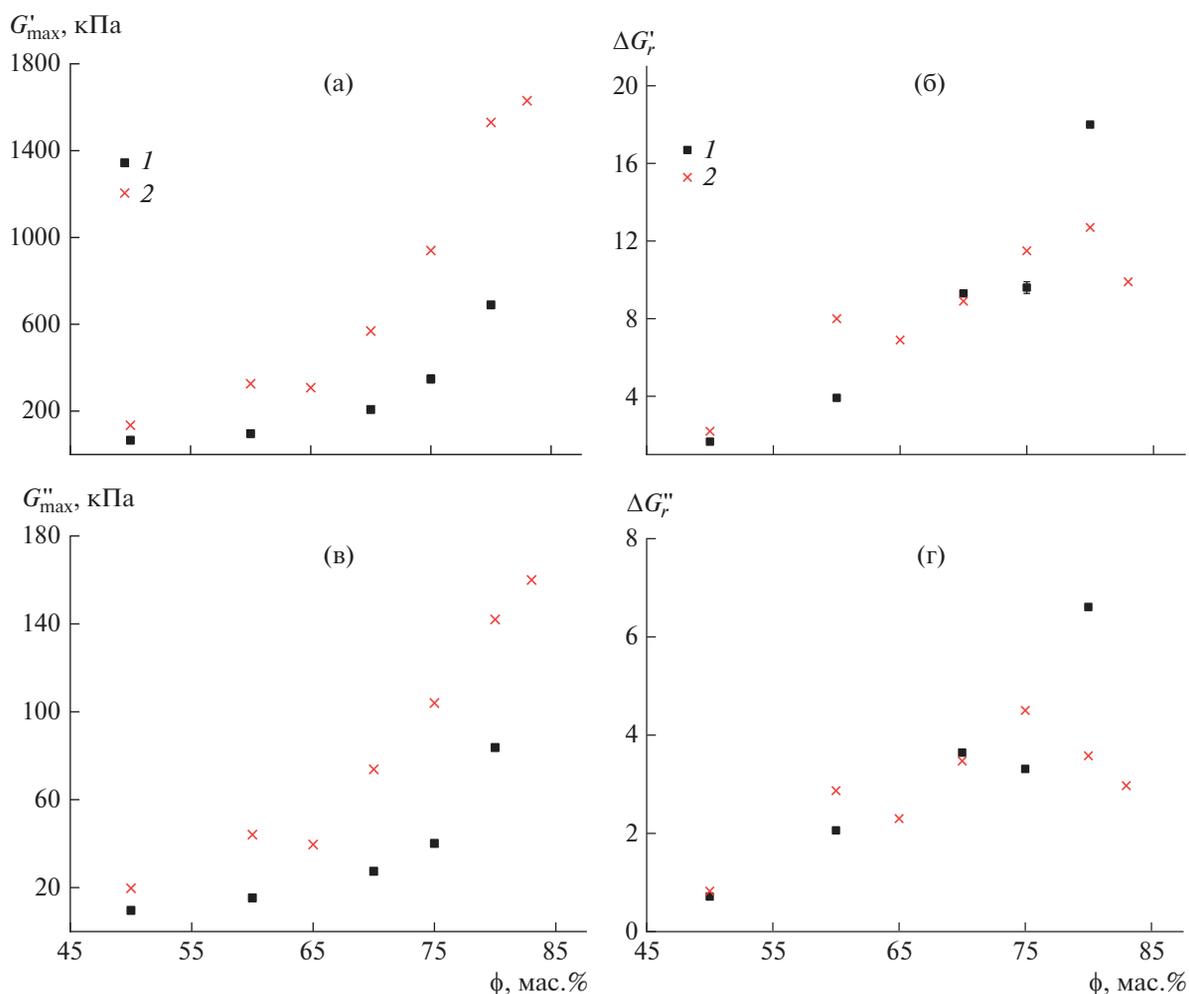


Рис. 3. Зависимости величины действительной (а, б) и мнимой компоненты динамического модуля упругости (в, г) в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл, а также их относительного прироста для изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) от концентрации магнитного наполнителя.

полагать, что относительный рост жесткости изотропных и анизотропных образцов близок. Такой результат можно объяснить тем, что были использованы довольно мягкие полимерные матрицы со значениями упругого модуля порядка десятков кПа, что позволяет магнитным частицам перемещаться внутри матрицы под действием магнитного поля. Поэтому вклад в магнитный отклик образцов связан не только с взаимодействием магнитных частиц, которое сильнее для упорядоченных образцов, но и с их перемещением. В отличие от относительного, магнито-реологический эффект, определяемый абсолютным изменением модуля упругости при приложении магнитного поля, выше для анизотропных образцов, что находится в полном согласии с выводами как экспериментальных [24–28], так и теоретиче-

ских работ [29–32]. Различие в характере относительного и абсолютного эффекта является предпосылкой для сравнения магнитного отклика анизотропных и изотропных композиций на основе еще более мягких матриц с модулем упругости менее 10 кПа. Следует отметить, что с увеличением магнитного поля модуль потерь также монотонно возрастает.

В табл. 1 резюмированы измеренные характеристики изучаемых магнитных композиций. Погрешности не превышают 10%.

ЭФФЕКТ ПЭЙНА

Эффект Пэйна [36] давно известен и его можно наблюдать в наполненных резинах. Суть заключается в том, что при росте амплитуды дефор-

Таблица 1. Магнитореологические характеристики изотропных и анизотропных МАЭ с различной концентрацией магнитного наполнителя

| Образец | G'_0 , кПа | G'_{\max} , кПа | G''_0 , кПа | G''_{\max} , кПа | $\Delta G'_r$ | $\Delta G''_r$ |
|--------------|--------------|-------------------|---------------|--------------------|---------------|----------------|
| Isotropic 50 | 24.5 | 65.6 | 5.6 | 9.6 | 2.66 | 0.71 |
| Oriented 50 | 42.7 | 135.0 | 10.8 | 19.7 | 3.20 | 0.82 |
| Isotropic 60 | 19.7 | 96.2 | 5.0 | 15.3 | 4.92 | 2.06 |
| Oriented 60 | 36.1 | 326.0 | 11.4 | 44.1 | 9.0 | 2.86 |
| Isotropic 65 | 18.8 | — | 6.1 | — | — | — |
| Oriented 65 | 39.2 | 308.0 | 12.0 | 39.6 | 7.90 | 2.30 |
| Isotropic 70 | 20.1 | 207.0 | 5.9 | 27.4 | 10.30 | 3.64 |
| Oriented 70 | 57.4 | 569.0 | 16.5 | 73.8 | 9.90 | 3.47 |
| Isotropic 75 | 32.8 | 348.0 | 9.3 | 40.1 | 10.60 | 3.31 |
| Oriented 75 | 75.4 | 940.0 | 18.9 | 104.0 | 12.50 | 4.51 |
| Isotropic 80 | 36.2 | 689.0 | 11.0 | 83.7 | 19.0 | 6.61 |
| Oriented 80 | 112.0 | 1530.0 | 31.0 | 142.0 | 13.70 | 3.58 |
| Isotropic 83 | 60.4 | — | 19.0 | — | — | — |
| Oriented 83 | 148.7 | 1630.0 | 40.3 | 160.0 | 10.90 | 2.97 |

мации материала падает его упругий модуль. Данное явление авторами ряда работ [37–39] объясняется увеличением расстояния между частицами наполнителя при сдвиге. Это приводит к более слабому их взаимодействию, за счет чего падает вклад сетки наполнителя в модуль упругости композита, который в пределе высоких деформаций стремится к модулю полимерной матрицы [37]. Зависимости компонент динамического модуля упругости от амплитуды сдвиговых колебаний для изотропных и анизотропных образцов с содержанием карбонильного железа 60, 75 и 80 мас. % в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл представлены на рис. 4. Обычно с ростом деформации модуль потерь проходит через максимум, что можно видеть на образцах с высокой концентрацией магнитного наполнителя (рис. 4б). При использовании в качестве наполнителя магнитных микрочастиц эффект Пэйна в магнитном поле становится более ярко выраженным за счет магнитных взаимодействий частиц между собой. На рис. 4 видно, что все анизотропные материалы демон-

стрируют более резкое падение модуля упругости с ростом деформации по сравнению с изотропными аналогами. Это можно объяснить тем, что начальный модуль упругости анизотропных образцов в 2–3 раза выше, чем у изотропных, а при высокой амплитуде деформации упругий вклад сетки магнитного наполнителя все равно нивелируется. Подобный эффект также наблюдался ранее в работе [34].

ГИСТЕРЕЗИС МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Зависимости компонент динамического модуля упругости от величины магнитного поля для изотропных и анизотропных образцов с содержанием карбонильного железа 60, 75 и 80 мас. % показаны на рис. 5. Более высокие значения компонент динамического модуля на этапе уменьшения магнитного поля обусловлены тем, что магнитные частицы не сразу возвращаются в начальные положения из-за формирования магнитных “цепочек” при сближении частиц в магнитном поле. Более низкие значения модуля потерь при уменьшении поля также связаны со стабильностью, сформированной в максимальном поле магнитной структуры, и снижением за счет этого диссипации энергии, возникающей при внутренних перестройках магнитных частиц. Наблюдаемое гистерезисное поведение во внешних магнитных полях является неотъемлемым свойством МАЭ, благодаря наличию различных механизмов диссипации энергии, реализующихся на разных масштабах, вызванных перестройкой магнитного наполнителя.

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

На рис. 6 представлена зависимость тангенса угла механических потерь или коэффициента механических потерь $\text{tg}\delta$ изотропных и анизотропных МАЭ в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл от концентрации магнитного наполнителя. Коэффициент механических потерь определяется как отношение мнимой компоненты динамического модуля упругости к действительной $\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$ и показывает долю потерь механической

энергии за один акт механической нагрузки. В отсутствие магнитного поля значения тангенса лежат в интервале 0.23–0.33 для всех образцов. В магнитном поле эта величина существенно падает и становится гораздо меньше единицы. Проследивается тенденция к уменьшению коэффициента потерь с ростом концентрации магнитного наполнителя, что свидетельствует об упрочнении материала за счет формирования более прочной сетки магнитных частиц. Увеличение G'

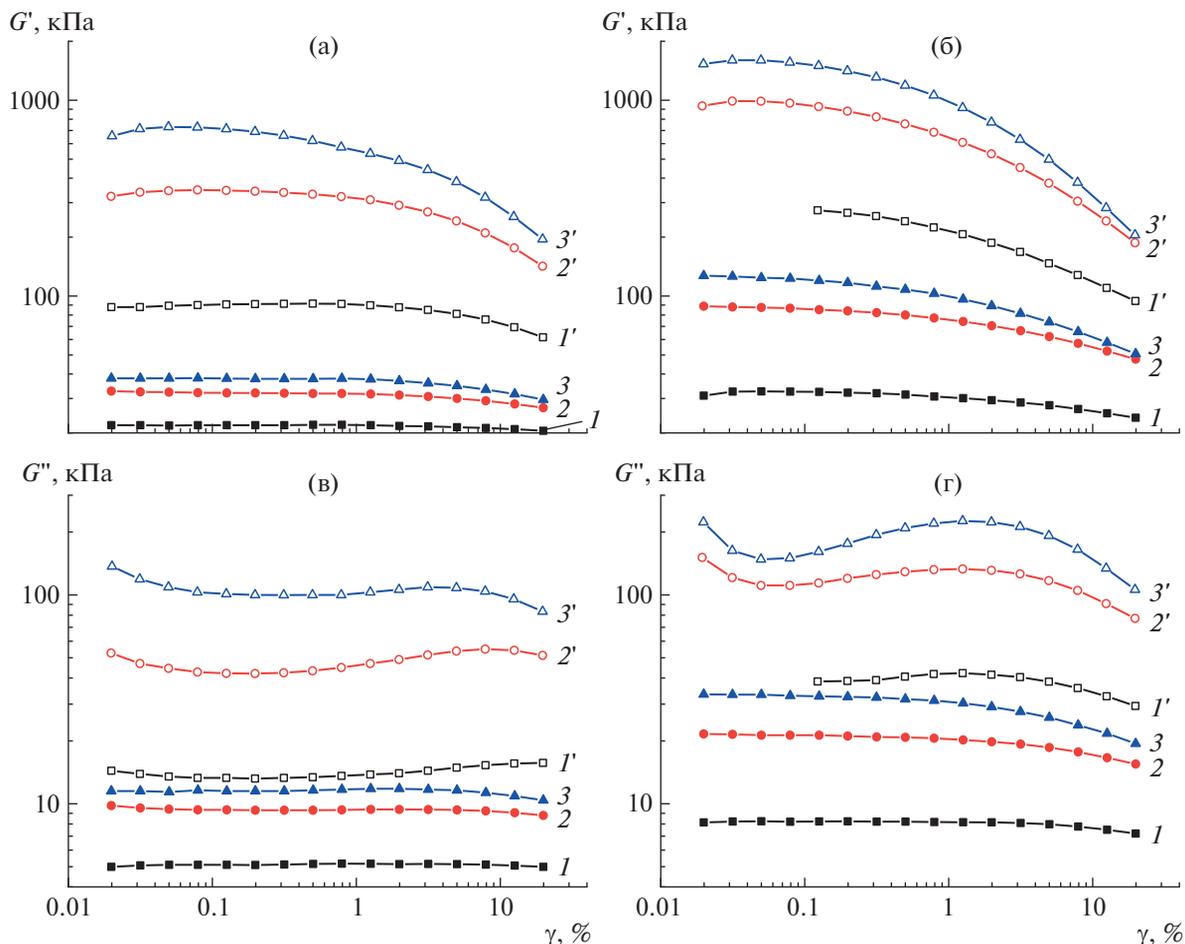


Рис. 4. Зависимости действительной (а, б) и мнимой компонент динамического модуля упругости (в, г) от амплитуды сдвиговых колебаний для изотропных (а, в) и анизотропных образцов (б, г) в отсутствие магнитного поля ($I-3$) и в магнитном поле ($I'-3'$) величиной $B = 1$ Тл. Концентрация магнитного наполнителя 60 (I, I'), 75 ($2, 2'$) и 80 мас. % ($3, 3'$).

и уменьшение коэффициента потерь обеспечивают различные механизмы демпфирования в зависимости от конкретного применения. Например, настройкой жесткости элемента МАЭ в магнитном поле можно индуцировать как сдвиг резонансной частоты, так и изменение диссипации энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы МАЭ с модулем упругости $G' \sim 10-100$ кПа с изотропным и анизотропным профилем распределения магнитных микрочастиц карбонильного железа внутри полимерной силоксановой матрицы. Анизотропные материалы были получены при приложении магнитного поля величиной $B = 0.23$ Тл на стадии синтеза магнитных композиций. Ориентация частиц магнитного наполнителя внутри материала

доказана с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Также были изучены магнитомеханические свойства изотропных и анизотропных МАЭ в широком диапазоне концентрации магнитного наполнителя от 50 до 83 мас. %. Начальный модуль упругости анизотропных материалов в 2–3 раза выше, чем у изотропных аналогов. Относительный рост модуля упругости в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл примерно одинаков для изотропных и анизотропных МАЭ. Эффект Пэйна, который заключается в падении модуля упругости материала при росте деформации, более выражен для анизотропных материалов. Изменения модуля сдвига и тангенса угла механических потерь в магнитном поле обеспечивают возможность создания демпфирующих устройств на основе МАЭ с различными механизмами демпфи-

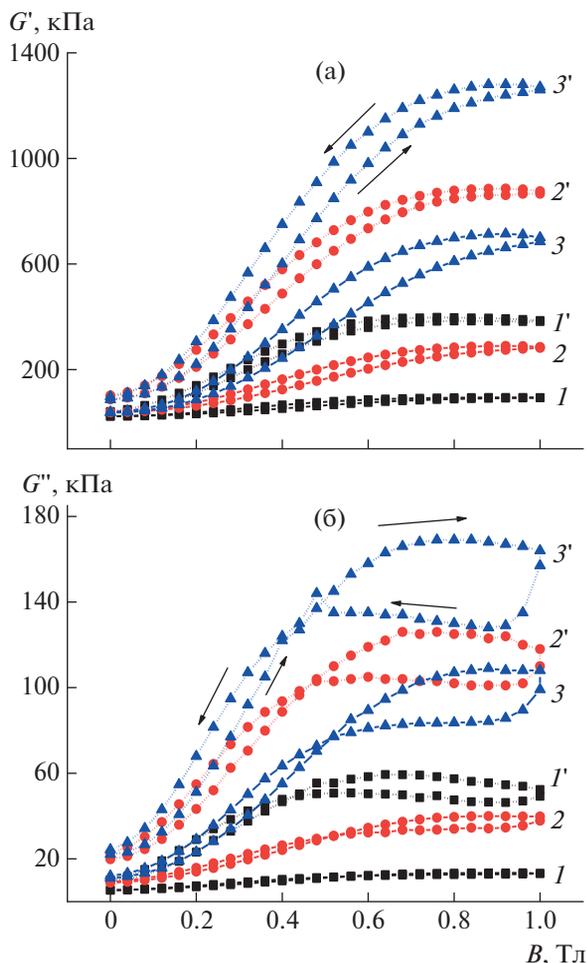


Рис. 5. Зависимости действительной (а) и мнимой компонент динамического модуля упругости (б) образцов с концентрацией магнитного наполнителя 60 (1, 1'), 75 (2, 2') и 80 мас. % (3, 3') с изотропным (1–3) и анизотропным (1'–3') профилем распределения магнитных частиц от величины магнитного поля.

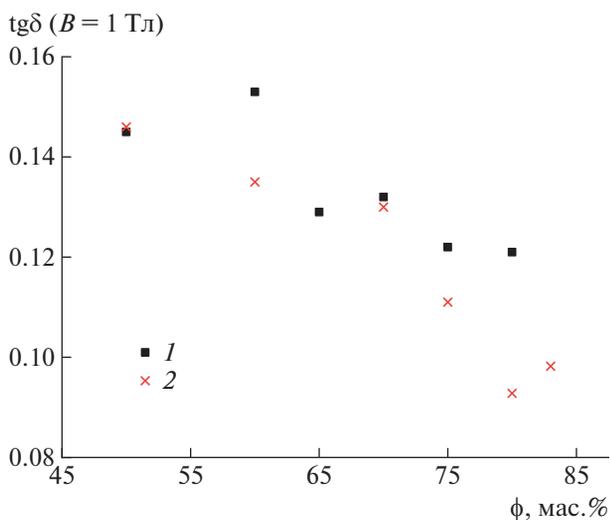


Рис. 6. Зависимость коэффициента механических потерь изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл от концентрации магнитного наполнителя.

рования в зависимости от конкретного применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 19-13-00340-П). Исследования ЯМР и ГПХ, а также сканирующая электронная микроскопия материалов проведены в Центре коллективного пользования “Центр исследований полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0071-2021-0004).

Костров С.А. выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A.* // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. P. 563.
2. *Choi S.B., Li W., Yu M., Du H., Fu J., Do P.X.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. P. 043001.
3. *Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyi A., Zrinyi M.* // *Adv. Polym. Sci.* 2007. V. 206. P. 137.
4. *Shamonin M., Kramarenko E.Yu.* // *Novel Magnetic Nanostructures.* Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 221.
5. *Gundermann T., Cremer P., Löwen H., Menzel A.M., Odenbach S.* // *Smart Mater. Struct.* 2017. V. 26. P. 045012.
6. *Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 488.
7. *Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. P. 39793.
8. *Abramchuk S.S., Grishin D.A., Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Khokhlov A.R.* // *Polymer Science A.* 2006. V. 48. № 2. P. 138.
9. *Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Semerenko D.A.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 412. P. 012031.
10. *Galipeau E., P. Ponte Castañeda* // *Proc. Royal Soc. A.* 2013. V. 469. P. 20130385.
11. *Yu M., Luo H., Fu J., Yang P.* // *J. Intelligent Mater. Syst. Struct.* 2018. V. 29. P. 24.
12. *Bica I.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2010. V. 16. P. 359.
13. *Kostrov S.A., Shamonin M., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu.* // *Int. J. Molec. Sci.* 2019. V. 20. P. 2230.
14. *Moucka R., Sedlacik M., Cvek M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 122901.
15. *Tian T., Nakano M.* // *J. Intelligent Mater. Syst. Struct.* 2018. V. 29. P. 151.
16. *Li W.H., Zhang X.Z.* // *Smart Mater. Struct.* 2010. V. 19. P. 035002.
17. *Schmauch M.M., Mishra S.R., Evans B.A., Velez O.D., Tracy J.B.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2017. V. 9. P. 11895.
18. *Ding L., Zhang J., Shu Q., Liu S., Xuan S., Gong X., Zhang D.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2021. V. 13. P. 13724.
19. *Lin D., Yang F., Gong D., Lin Z., Li R., Qian W., Li C., Jia S., Chen H.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2021. V. 13. P. 34935.

20. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y. // *Nature Comm.* 2018. V. 9. P. 1.
21. Farshad M., Benine A. // *Polym. Test.* 2004. V. 23. P. 347.
22. Puente-Córdova J.G., Reyes-Melo M.E., Palacios-Pineda L.M., Martínez-Perales I.A., Martínez-Romero O., Elías-Zúñiga A. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 1343.
23. Sohoni G.B., Mark J.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. P. 2853.
24. Sun T.L., Gong X.L., Jiang W.Q., Li J.F., Xu Z.B., Li W.H. // *Polym. Test.* 2008. V. 27. P. 520.
25. Wu J., Gong X., Fan Y., Xia H. // *Smart Mater. Struct.* 2010. V. 19. P. 105007.
26. Kaleta J., Królewicz M., Lewandowski D. // *Smart Mater. Struct.* 2011. V. 20. P. 085006.
27. Nam T.H., Petříková I., Marvalová B. // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
28. Bautin V.A., Kostitsyna E.V., Perov N.S., Usov N.A. // *Comp. Commun.* 2020. V. 22. P. 100459.
29. Chen L., Gong X.L., Li W.H. // *Smart Mater. Struct.* 2007. V. 16. P. 2645.
30. Khanouki M.A., Sedaghati R., Hemmatian M. // *Composites.* B. 2019. V. 176. P. 107311.
31. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // *Smart Mater. Struct.* 1996. V. 5. P. 607.
32. Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M. // *Polymer.* 2018. V. 147. P. 95.
33. Tian T.F., Li W.H., Alici G., Du H., Deng Y.M. // *Rheologica Acta.* 2011. V. 50. № 9–10. P. 825.
34. Sorokin V.V., Ecker E., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R. // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 8765.
35. Kostrov S.A., Gorodov V.V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 4. P. 383.
36. Payne A.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1965. V. 9. P. 2273.
37. Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. // *Macromol. Symp.* 2010. V. 291. P. 193.
38. Hentschke R. // *Exp. Polym. Lett.* 2017. V. 11. P. 278.
39. Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Y. // *Smart Mater. Struct.* 2017. V. 26. P. 035019.